RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali

Seduta del 19 aprile 1925

R. Lanciani, Socio anziano, *presidente*

MEMORIE E NOTE DI SOCI

Matematica. — *Il gruppo modulare nello spazio a quattro dimensioni.* Nota del Corrisp. Guido Fubini [1].

Il fatto (messo in evidenza dal Myrberg nel tomo 43 degli « Acta Mathematica » e successivamente negli « Acta Societ. Scient. Fenn. », t. 50, di Helsingfors) che i gruppi riproduttori di certe forme quadratiche possono servire a definire nuove classi di funzioni automorfe accresce l'interesse dello studio di tali gruppi anche in spazî a più di tre dimensioni.

Come primo esempio io darò qui il *campo fondamentale* del gruppo aritmetico riproduttore della forma:

$$(1) \qquad Q = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + x_4^2 - x_5^2 = \Sigma x^2$$

Cerchiamo le *riflessioni* contenute in tale gruppo, cioè le omologie armoniche che trasformano in sè la $Q = 0$ e sono definite da trasformazioni lineari a coefficienti interi, ed hanno un iperpiano di omologia che interseca $Q = 0$ in punti reali. Se:

$$(2) \qquad \Sigma bx = b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_4 x_4 - b_5 x_5 = 0$$

è l'iperpiano di omologia, una tale *riflessione* è definita dalle:

$$(3) \qquad x_i' = x_i - \frac{2\, b_i}{\Sigma b^2}\, \Sigma bx \qquad \left(\Sigma b^2 = b_1^2 + \cdots + b_4^2 - b_5^2\right)$$

(1) Presentata nella seduta del 4 aprile 1925.

La condizione che $Q = 0$ intersechi (2) in punti reali è $\Sigma b^2 > 0$. Poichè d'altra parte i coefficienti di (3) devono essere interi, le b_i avranno rapporti razionali, e si potranno quindi supporre interi primi tra di loro; di più l'intero positivo Σb^2, dovendo dividere tutti i prodotti $2\,b_i$, dovrà essere uguale ad 1 oppure a 2; cosicchè in conclusione:

$$(4) \quad b_1^2 + b_2^2 + b_3^2 + b_4^2 - b_5^2 = \Sigma b^2 = \varepsilon \text{ ove } \varepsilon = 1, \text{ oppure } \varepsilon = 2\,.$$

Pensiamo $x_5 = 0$ essere l'iperpiano all'infinito in una metrica euclidea rappresentativa; per i punti a distanza finita in tale metrica, supponiamo poi $x_5 = 1$.

Tra gli iperpiani $\Sigma bx = 0$ di riflessione vi sono gli iperpiani $x_i = 0$ per $i = 1, 2, 3, 4$; le corrispondenti riflessioni mutano di segno una e una sola delle x_i, lasciando le altre x_i e la x_5 invariate. Così pure vi sono gli iperpiani di riflessione $x_i = x_j$ $(i \neq j;\ i, j = 1, 2, 3, 4)$; la riflessione corrispondente scambia le x_i ad x_j, lasciando tutte le altre tre x invariate. Con tali riflessioni noi possiamo dunque portare ogni punto a distanza euclidea finita in un altro punto per cui:

$$(5) \qquad x_1 \geqq x_2 \geqq x_3 \geqq x_4 \geqq 0\,. \qquad (x_5 = 1)$$

Io dico che *la piramide* R *luogo dei punti soddisfacenti a* (5) *ed a*

$$(5\text{-}bis) \qquad x_1 + x_2 + x_3 \leqq 1$$

è un campo fondamentale del nostro gruppo.

Infatti gli iperpiani $x_4 = 0$, $x_1 - x_2 = 0$, $x_2 - x_3 = 0$, $x_3 - x_4 = 0$, $x_1 + x_2 + x_3 - x_5 = 0$ che la limitano, cioè che ne sono le faccie, sono tutti iperpiani di riflessioni del nostro gruppo. Inoltre nessuna trasformazione T non identica del nostro gruppo può mutare R in sè stessa. Infatti una tale trasformazione T dovrebbe mutare in sè la faccia $x_3 = x_4$, che è l'*unica* delle faccie di R che sia *ortogonale* (nella metrica non euclidea definita da $Q = 0$) ad *una sola* altra faccia di R, e quindi anche muta in sè la faccia $x_1 = x_2$, che è l'unica faccia ortogonale alla precedente. La T dovrebbe mutare in sè stessa la faccia $x_2 = x_3$, che è la *sola* delle faccie residue che sia ortogonale ad altre due. Poichè (sempre nella metrica definita da $Q = 0$) la faccia $x_3 = x_4$ fa con le faccie $x_4 = 0$ ed $x_1 + x_2 + x_3 - x_5 = 0$ angoli differenti, e T trasforma la $x_3 = x_4$ in sè stessa, e può tutt'al più scambiare le altre due, anche queste due saranno trasformate in sè stesse. In conclusione la T porterebbe in sè stessa ciascuna delle 5 faccie di R, e si ridurrebbe pertanto alla trasformazione identica.

Per dimostrare il nostro teorema basterà pertanto provare che nessun iperpiano di riflessione penetra entro R.

Cominciamo dallo studiare gli iperpiani per cui $b_5 = 0$. La (4) dimostra che essi sono soltanto gli iperpiani $x_i = 0$, oppure $x_i - x_j = 0$, oppure $x_i + x_j = 0$ $(i \neq j;\ i, j = 1, 2, 3, 4)$.

I primi $x_i = 0$ si riducono per $i = 4$ alla faccia $x_4 = 0$, e per $i < 4$, (come si vede per le (5)) non possono penetrare entro R.

I secondi $x_i = x_j$, o sono una delle faccie $x_1 - x_2 = 0$, $x_2 - x_3 = 0$, $x_4 - x_3 = 0$, oppure passano, in virtù delle (5), per uno spigolo di R, ma non penetrano all'interno.

Gli ultimi $x_i + x_j = 0$ passano per uno spigolo $x_i = x_j = 0$, ma, per le (5), non possono neanch'essi penetrare entro R.

Rimangono gli iperpiani di riflessione con $b_5 \neq 0$. Cambiando, caso mai, il segno di tutte le b, potremo supporre $b_5 > 0$. I vertici di R (punto d'incontro di 4 faccie) sono (nella metrica euclidea immagine) tutti a distanza finita; la loro coordinata x_5 si può pertanto supporre uguale ad 1. Indicando un punto per cui $x_5 = 1$ con le altre sue quattro coordinate, vediamo che i vertici sono i punti

$$(0,0,0,0),\ \left(\frac{1}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3}\right),\ \left(\frac{1}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3},0\right),\ \left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0,0\right),\ (1,0,0\,0).$$

Queste coordinate sostituite nel primo membro di (1) danno:

$$(6)\quad -b_5;\ \frac{1}{3}(b_1+b_2+b_3+b_4)-b_5;\ \frac{1}{3}(b_1+b_2+b_3)-b_5;$$

$$\frac{1}{2}(b_1+b_2)-b_5;\ b_1-b_5.$$

La prima delle (6) è negativa; io dico che le seguenti (6) *sono pure negative (o nulle).* Ciò basterà a dimostrare che ogni iperpiano di riflessione lascia i vertici di R tutti da una stessa parte, e che quindi non può penetrare entro R, appunto come abbiamo affermato.

Dimostreremo tutto questo per assurdo.

Se $b_1 - b_5$ fosse positivo, sarebbe $b_1 > b_5 > 0$; poichè, per (4), $b_1^2 - b_5^2 \leqq \varepsilon$ e le b_1, b_5 sono interi (non nulli), mentre $\varepsilon = 1, 2$, sarà $b_1 = 1$, $b_5 = 0$, contro l'ipotesi $b_5 > 0$.

Se invece $b_1 + b_2 - 2b_5$ fosse positivo, avremmo che:

$$2(b_1^2 + b_2^2) \geqq (b_1 + b_2)^2 > 4b_5^2$$

E per (4): $b_3^2 + b_4^2 < \varepsilon - b_5^2$, $\varepsilon > b_5^2$, e quindi $\varepsilon = 2$, $b_5 = 1$; e per (4) si avrebbe:

$$b_1^2 + b_2^2 + b_3^2 + b_4^2 = 3\ ;\ |b_1 + b_2| > 2,$$

le quali due formule sono contradditorie nell'ipotesi che le b_i siano intere.

Se fosse poi $b_1 + b_2 + b_3 - 3 b_5 > 0$, avremmo che:

$$3 (b_1^2 + b_2^2 + b_3^2) \geqq (b_1 + b_2 + b_3)^2 > 9 b_5^2 \qquad \text{donde, per (4):}$$

$$b_4^2 < -2 b_5^2 + \varepsilon \quad \text{e perciò} \quad \varepsilon > 2 b_5^2 ,$$

ciò che è assurdo, perchè $\varepsilon \leqq 2$, mentre $2 b_5^2 \geqq 2$.

Se infine fosse $b_1 + b_2 + b_3 + b_4 - 3 b_5 > 0$, avremmo che:

$$4 (b_1^2 + b_2^2 + b_3^2 + b_4^2) > 9 b_5^2 , \text{ donde per (4):}$$

$$4 (b_5^2 + \varepsilon) > 9 b_5^2 \text{ ossia } 4 \varepsilon > 5 b_5^2$$

Poichè $\varepsilon \leqq 2$, sarebbe $b_5 = 1$, $\varepsilon = 2$; e la (4) darebbe $b_1^2 + b_2^2 + b_3^2 + b_4^2 = 3$, che, per valori interi delle b, è contradditoria con la $b_1 + b_2 + b_3 + b_4 > 3 b_5 = 3$.

Il nostro asserto è quindi completamente provato.

Fisica. — *Sul diagramma corrente oscillatoria – corrente di placca in un oscillatore a lampada.* Nota di O. M. Corbino e di E. Persico [1].

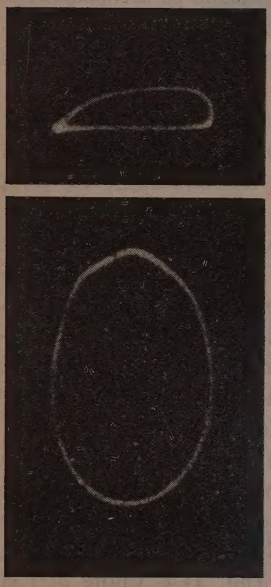
In un lavoro precedente abbiamo esposto i risultati ottenuti dalla osservazione al tubo di Braun del diagramma corrente oscillatoria - corrente di placca, mettendo in evidenza la facilità con la quale possono così dedursi i varî elementi elettrici relativi al funzionamento dei generatori a lampada. Ciò è dovuto alla circostanza che la corrente oscillatoria, con la quale può essere composta ortogonalmente una qualunque delle altre grandezze elettriche, è quasi perfettamente sinusoidale e sincrona con esse. Essa si presta perciò con facilità alla interpretazione dei diagrammi ottenuti.

Anche dal punto di vista della pratica osservazione e della riproduzione fotografica dei diagrammi le condizioni sono favorevolissime. Basta allo scopo un comune tubo di Braun, anche senza gli elettrodi interni per la deviazione elettrostatica, poichè, per frequenze superiori a qualche centinaio per secondo, due lamine esterne al tubo servono egualmente producendo deviazioni proporzionali alla parte oscillatoria della differenza di potenziale esistente fra di esse. Pertanto il dispositivo più semplice per la produzione del diagramma consiste nel fare agire sul tubo direttamente la bobina del circuito oscillante, e le due lamine tra cui si applica la differenza di potenziale che si vuole comporre con la corrente; così se la

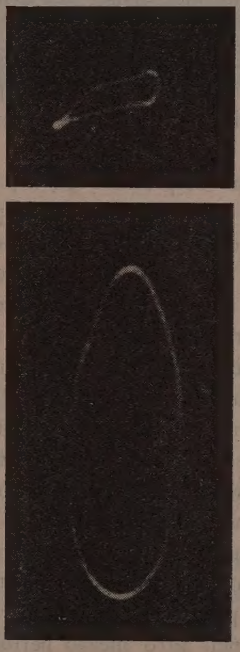
(1) Presentata nella seduta del 4 aprile 1925.

differenza di potenziale è quella esistente agli estremi di una resistenza non induttiva percorsa dalla corrente di placca, si avrà il diagramma corrente oscillatoria-corrente di placca [$i_{osc} - j_{pl}$] di cui ci occuperemo particolarmente in questa Nota.

Come si accennò nel lavoro precedente la corrente oscillatoria deve agire magneticamente sul tubo Braun per mezzo di due e non di una bobina, situate simmetricamente dalle due parti del tubo, eguali fra loro, e per-



Figg. 1 e 1ª



Figg. 2 e 2ª

Figg. 3 e 3ª

corse in parallelo dalla corrente oscillante. Così può essere facilmente annullata la deviazione elettrostatica che produrrebbe una bobina sola, percorsa da corrente rapidamente variabile.

Converrà infine volta per volta osservare un altro diagramma; corrente oscillatoria - tensione fra gli estremi della bobina da essa percorsa. Si otterrà una ellisse, fino a che la corrente oscillatoria non si scosti dalla forma sinusoidale; invero la tensione esistente ai poli della bobina presenta

in misura più accentuata gli armonici superiori esistenti nella corrente e rivela con un diagramma non più esattamente ellittico la entità delle deviazioni della forma sinusoidale.

Sono stati ottenuti come è esposto sopra i diagrammi delle figg. 1, 2, 3 che si riferiscono a frequenze molto elevate. Le figg. 1ª, 2ª, 3ª, riproducono i diagrammi $\left[i_{osc} - \frac{di}{dt}\right]$.

Le figg. 1 e 1ª si riferiscono a oscillazioni di 800 metri, le 2 e 2ª di 500 metri, le 3 e 3ª di 300 e perciò di un milione di cicli a secondo.

Nei diagrammi relativi alla corrente di placca, le correnti composte ortogonalmente sono positive verso destra e verso l'alto; il ciclo è percorso dal puntino brillante nel senso degli indici dell'orologio, come si riconosce ricordando che la corrente di placca è in anticipo sulla corrente oscillatoria. Lo schema del generatore adoperato è quello ad accoppiamento di capacità, fra gli estremi delle bobine di placca e di griglia. Il mutamento di frequenza delle oscillazioni è ottenuto variando la capacità di accoppiamento.

Come si osserva dai diagrammi 1ª, 2ª, 3ª, che hanno forma poco diversa dalla ellittica, la corrente oscillatoria può considerarsi sinusoidale. È da notare, ancora nei diagrammi i, j l'assoluta mancanza di oscillazioni di ordine superiore. Ciò dimostra quel che era prevedibile in base alla nostra Nota precedente, che cioè l'accoppiamento per capacità fra bobine di placca e bobina di griglia è il più adatto alla soppressione delle oscillazioni secondarie, poichè la *self* distribuita lungo il circuito non fa in tal caso che aggiungersi alla *self* di placca o di griglia, e la capacità di accoppiamento fra le due bobine non aggiunge nuovi gradi di libertà al sistema, evitandosi così che nel semi periodo di sensibilità anormale della lampada prendano origine oscillazioni perturbatrici di ordine superiore.

2) Se si osservano i diagrammi $[i_{os} - j_{pl}]$ delle figure 1, 2, 3 e della 4 che si riferisce ad un altro oscillatore per frequenze musicali ad accoppiamento magnetico, si riconosce che tolto il caso delle frequenze altissime la corrente di placca resta nulla per circa la metà del periodo; avviene anzi che anche nell'altro mezzo periodo (fig. 4) il valore di j si deprime fino a toccare in qualche caso l'asse zero, e per un intervallo notevole. Fu già esposto nella Nota precedente che lo annullamento della corrente di placca nell'intero semiperiodo da destra verso sinistra corrisponde alla fase negativa della tensione di griglia; mentre la depressione di j_{pl} nel semiperiodo sinistra-destra è dovuta ad un eccessivo abbassamento della tensione di placca per la caduta $L \frac{di_{os}}{dt}$ che ha luogo nella *self*. Se volta per volta si potessero riprodurre condizioni adatte circa i valori della tensione della batteria anodica (in relazione all'accensione del filamento) della *self* di placca, della *self* di griglia, della capacità di accoppiamento ecc.,

il diagramma $[i_{os} - j_{pl}]$ diverrebbe un'ellisse col grande asse quasi orizzontale.

3) La osservazione di questo diagramma $i_{os} - j_{pl}$ è molto istruttiva, in quanto esso ha un significato fisico abbastanza notevole. La parte variabile v della tensione che esiste nel ramo *batteria-self* di placca-placca, è quella che con qualunque schema di circuiti dà origine alla fornitura di

Fig. 4

energia in tutto il sistema oscillatorio; cosicchè se si indica con j la totale corrente di placca il lavoro svolto dal generatore nel sistema oscillatorio sarà, nel tempo dt, $vjdt$. Ma si ha anche

$$v = Ri + L\frac{di}{dt}$$

dove i è la corrente nell'oscillatore, e perciò il lavoro E compiuto dal generatore in un periodo T sarà:

$$E = \int_0^T vidt = R\int_0^T ijdt + L\int_0^T jdi$$

L'ultimo integrale è misurato dall'area abbracciata dal diagramma corrente di placca-corrente oscillatoria, area che indicheremo con A. Quanto al primo integrale esso si scinde, ponendo

$$j = j_0 + j_1$$

dove j_0 è la componente continua della corrente di placca, in

$$Rj_0^2 T + R\int_0^T ij_1\, dt$$

e quest'ultimo termine è molto piccolo di fronte a $L\int_0^T jdi$ poichè i e j_1 variano quasi in quadratura.

Avremo perciò:

$$LA = E - Rj_0^2 T.$$

E perciò l'area del diagramma misura con una scala nota l'energia oscillatoria comunicata dal generatore al sistema in ogni ciclo. O anche *l'area del diagramma moltiplicata per* $\frac{L}{T}$ $\left(\text{ovvero per } \frac{L\omega}{2\pi}\right)$ *dà la potenza oscillatoria fornita dal generatore.*

Si riconosce da questo enunciato che l'osservazione del diagramma permetterà di dedurre se si sono ottenute le condizioni di massima potenza, o per quali motivi esse non sono realizzate.

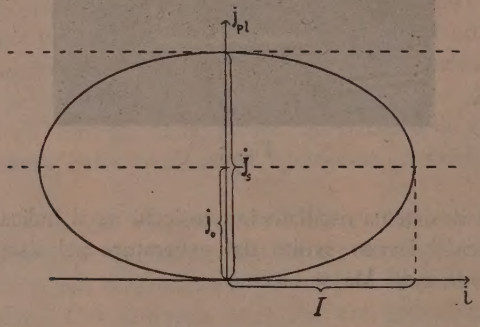


Fig. 5

Il diagramma ellittico (fig. 5) corrisponde alle condizioni di massima potenza. In tal caso la corrente j_0 è la metà della corrente di saturazione j_s e la potenza oscillatoria sarà data dall'area moltiplicata per $\frac{L\omega}{2\pi}$, cioè da

$$\frac{L\omega}{2\pi} \pi j_0 I = \frac{L\omega}{2} j_0 I$$

e poichè in quelle condizioni

$$L\omega I = V_0 \quad \text{(tensione della batteria anodica)}$$

la potenza sarà espressa da

$$\frac{V_0 j_0}{2}$$

come era già noto.

Possono anche aversi condizioni di grande potenza oscillatoria quando il diagramma assume la forma della semiellisse ABCDA (fig. 6); cioè la corrente di placca si annulla per mezzo periodo, mentre raggiunge in B, il valore della saturazione; ciò si verifica quando j_0 è molto piccola rispetto a j_s.

La potenza oscillatoria è data in tal caso da $\frac{\pi j_3 I}{2}$ come nel caso dell'ellisse completa.

Invece il diagramma della fig. 4 rivela che la potenza viene fornita dal generatore solo in una frazione brevissima del periodo, poichè nel resto di esso la corrente di placca è nulla. Le oscillazioni vengono intrattenute egualmente, ma l'energia dissipata nell'oscillatore ad ogni ciclo viene rifor-

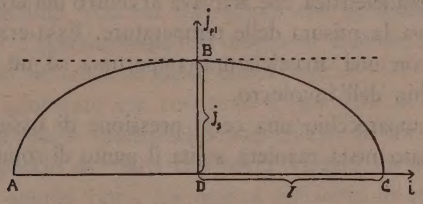


Fig. 6

nita a scatti, (come nel pendolo le cui oscillazioni sono intrattenute dallo scappamento ad ancora), e non durante l'intero ciclo. Ciò non toglie che la corrente oscillatoria resti sensibilmente sinusoidale, a parte il lieve smorzamento durante un periodo, cioè prima del nuovo scatto che ripristina l'ampiezza primitiva; ma naturalmente le oscillazioni saranno più limitate che non nel caso del rifornimento continuo.

Chimica. — *Sulla solubilità dell'ossigeno nell'argento.* Nota del Socio Corrisp. N. PARRAVANO e di G. MALQUORI [1].

È noto che il punto di fusione dell'argento può essere influenzato dalla composizione dell'atmosfera gassosa con la quale il metallo viene a trovarsi in contatto.

Holborn e Day [2], Callendar [3], e particolarmente Heycock e Neville [4] hanno infatti osservato che in presenza di aria o di ossigeno esso viene abbassato in maniera sensibile (fino a 17°).

Questo abbassamento va evidentemente messo in relazione con la proprietà che possiede l'argento fuso di assorbire ossigeno, il quale torna poi a svolgersi per la massima parte durante la solidificazione dando luogo al fenomeno ben noto del « rochage ».

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma; presentato nella seduta del 28 febbraio 1925.

(2) « Ann. Phys. », (4), *2*, 531 (1900).

(3) « Phil. Mag. », (5), *33*, 220 (1892).

(4) « Journ. Chem. Soc. », *67*, 1024 (1895).

Mossi dal proposito di precisare questa influenza, abbiamo cominciato con l'eseguire una serie di misure dal punto di fusione dell'argento in ambiente di ossigeno, a pressioni successivamente crescenti fino a 8 atmosfere.

A questo scopo abbiamo introdotto un piccolo forno a resistenza metallica nell'involucro di un forno Arsem, e abbiamo collegato questo con una bombola di ossigeno compresso (contenente solo 1 % di azoto) attraverso un manometro che permetteva di leggere i decimi di atmosfera.

Una pinza termoelettrica che arrivava al centro del crogiuolo contenente l'argento permetteva la misura delle temperature. Essa era difesa da un tubo di quarzo fissato con una masticiatura opportuna ad un tubetto metallico saldato sul coperchio dell'involucro.

Stabilita nell'apparecchio una certa pressione di ossigeno, dopo 10 minuti si è determinato nella maniera solita il punto di solidificazione dell'argento.

Nella tabella 1 sono riportati gli abbassamenti osservati nel punto di solidificazione dell'argento e le pressioni corrispondenti di ossigeno.

Ammettendo che l'abbassamento del punto di congelamento dell'argento sia dovuto alla dissoluzione del gas nel metallo, si può, servendosi della nota relazione crioscopica, risalire dai dati sperimentali alla concentrazione dell'ossigeno.

Supponendo con Sieverts e Hagenacker [1] che l'ossigeno si sciolga monoatomico, e assumendo $w = 21{,}1$ cal., $T = 1234$, si calcolano per c (per cento di ossigeno disciolto in 100 gr. di Ag) i valori contenuti nella 3ª colonna.

TABELLA N. 1.

Δ°	P	c
8°	1	0,1101
18	2	0,2477
29	3	0,3991
39	4	0,5367
56	6	0,7707
64	7	0,8808
81	8	1,1150

(1) « Zeit. f. Phys. Ch. », *68*, 115 (1900).

Sieverts e Hagenacker, i quali hanno eseguito misure dirette di solubilità dell'ossigeno nell'argento a pressioni comprese fra 39 e 1203 mm. di mercurio e temperature superiori a quella di fusione del metallo, hanno invece trovato valori notevolmente superiori a quelli che dalle esperienze crioscopiche si calcolano nelle stesse condizioni (a 760 mm. e a 1075° Sieverts e Hagenacker trovano $c = 0{,}276$, da cui $\Delta° = 20{,}06°$).

Per chiarire la divergenza abbiamo allora voluto fare delle determinazioni dirette di solubilità con un dispositivo che permettesse nello stesso tempo di misurare l'abbassamento del punto di fusione, e osservare come varia l'assorbimento in funzione della temperatura.

Il dispositivo adoperato era costituito di un tubo di quarzo o di porcellana verniciata disposto orizzontalmente, chiuso ad un estremo e munito all'altro di un cappuccio di vetro che porta saldato un tubo capillare piegato due volte ad angolo retto. La branca più lunga di questo tubo pescava in un pozzetto di mercurio. Mediante un rubinetto saldato a 80 cm. dal fondo, l'apparecchio poteva essere messo in comunicazione con l'esterno. Nel cappuccio si trovava pure un'altra apertura per la quale si introduceva il rivestimento della pinza termo-elettrica che arrivava all'interno della massa del metallo.

Per esperienze a pressioni superiori ad una atmosfera, il cappuccio portava un lungo manometro che poteva consentire un dislivello di 1300 mm. di mercurio fra i menischi delle due branche.

Il tubo con l'argento veniva scaldato elettricamente.

Le pressioni erano lette col catetometro servendosi come riferimento di un tubo barometrico che pescava nello stesso pozzetto di mercurio.

La misura delle quantità di gas introdotte nell'apparecchio si eseguiva estraendone un certo volume (v) che veniva poi misurato alla pressione atmosferica (H). Se Δp è la variazione di pressione verificatasi nell'interno dell'apparecchio per la estrazione del volume v, il volume iniziale di gas è $V = \frac{vH}{\Delta p}$.

L'apparecchio è stato tarato per ciascuna delle temperature studiate nella maniera seguente. Si sono introdotti in esso determinati volumi di azoto (inerte rispetto all'argento), e si è misurata la pressione che in ciascun caso veniva a stabilirsi alle temperature di esperienza. È stata così costruita per ogni temperatura una curva la quale permette di dedurre il volume gassoso che a 0° e 760 corrisponde alle pressioni osservate.

Eseguita la taratura, per misurare le quantità di ossigeno assorbite si è confrontata la pressione dovuta a un certo volume iniziale di ossigeno con quella prodotta da uno stesso volume di azoto. La differenza fra le due pressioni lette, derivante dall'assorbimento dell'ossigeno, permette di risalire, mediante le curve di taratura, alla differenza fra i due volumi, e quindi al volume e alla quantità di gas assorbito.

Per esempio nell'esperienza a 1050° e 654 mm. della tabella 3 si sono avuti i valori seguenti:

v = volume iniziale dell'ossigeno (0° e 760) = 107 cm³

v' = volume di ossigeno non assorbito (0° e 760) = 80,36 cm³

$v-v'$ = 26,64 cm³ = gr. 0,03807. L'argento impiegato è stato gr. 10; perciò la concentrazione dell'ossigeno nel metallo è 0,3807 %.

L'argento adoperato fu ottenuto per precipitazione da una soluzione di nitrato con bisolfito ammonico.

Prima di introdurre il gas nell'apparecchio questo veniva scaldato nel vuoto fino a fusione dell'argento, e mantenuto a quella temperatura per circa tre ore.

Nella tabella 2 sono riportati i valori delle concentrazioni di ossigeno all'atto del congelamento dedotte dalla pressione letta nell'apparecchio: le c sono le concentrazioni misurate e le c' quelle calcolate dalla formula crioscopica. I valori, come si vede, sono sufficientemente concordanti.

Tabella N. 2.

N.	Δ° osservato	Δ° calcolato	Pressione di O_2 in mm. di Hg.	c	c'
1	—	—	234.5	0,0811	—
2	6	8.33	507	0,1147	0,0825
3	7°	10.03	757	0,1381	0,0963
4	13°	13.59	1480	0,1871	0,1789
5	21°	27.20	1480	0,3743	0,2890

Le esperienze 4 e 5 d'altra parte dànno ragione delle divergenze avanti osservate: infatti esse sono state eseguite nelle stesse condizioni, tranne che nella 85 l'argento è stato mantenuto per quattro giorni a contatto con l'ossigeno a temperatura superiore al punto di fusione. Nel primo caso si è avuto $\Delta = 13°$ e $c = 0{,}1871$, nel secondo $\Delta = 21°$ e $c = 0{,}3743$. Quest'ultimo concorda bene col valore di Sieverts ($c = 0.3853$).

Per le esperienze della tabella 2 sono state descritte anche le curve temperatura-pressione, delle quali una è riprodotta nella fig. 1.

Come si vede, la pressione dell'ossigeno cresce regolarmente con la temperatura, e fino a 870°. A 870° incomincia l'assorbimento; questo diventa notevole alla temperatura di fusione e continua a temperature superiori.

Nell'esperienza illustrata si è innalzata la temperatura fino a 1050° e poi si è fatta discendere: l'ossigeno, come si vede, continua ad essere assorbito durante il raffreddamento e in corrispondenza del punto di congelamento viene di nuovo in parte espulso.

Durante il raffreddamento la pressione non riprende gli stessi valori

assunti durante il riscaldamento anche se si ha cura, come noi abbiamo avuto, di mantenere la stessa variazione di temperatura nell'unità di tempo.

Queste esperienze confermano ancora che l'assorbimento dell'ossigeno da parte dell'argento è in misura notevole funzione del tempo. Ne risulta

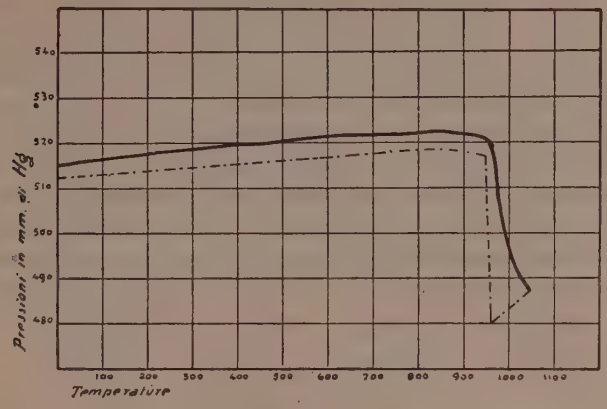


Fig. 1

pertanto che il punto di fusione dell'argento in ambiente di ossigeno o all'aria, determinato nel modo solito, non può avere un valore costante.

***

Essendo risultato dalle esperienze precedenti che a partire da 870° l'argento ancora solido assorbe ossigeno in misura notevole (fig. 1), abbiamo voluto eseguire in quell'intorno di temperatura delle determinazioni di solubilità a differenti pressioni.

Altra serie di esperienze è stata eseguita ad una temperatura superiore a quella di fusione, 1050°.

I risultati sono raccolti nella seguente tabella.

TABELLA N. 3.

Durata dell'esperienza in ore	Pressione in mm. di Hg.	o %	$c : \sqrt{p}$
	$t° = 875°$		
288	32.95	0,01735	0,00302
288	193.7	0,03131	0,00224
288	757	0,06131	0,00222
	$t° = 1050°$		
192	126	0.1551	0,01381
192	754	0,3807	0,01386

A 1050° la costanza di $c\sqrt{p}$ prova che l'ossigeno si scioglie nell'argento allo stato di molecole monoatomiche. Anche a 875° i valori di $c/\sqrt{p}$ sono sufficientemente costanti, per modo che anche nell'argento solido è da ritenersi che l'ossigeno si sciolga monoatomico.

*
* *

Le esperienze di cui alla tabella 2 dimostrano che l'assorbimento dell'ossigeno da parte dell'argento fuso è lento per modo che si arriva alla saturazione solo dopo varii giorni di contatto.

Si è voluto perciò precisare come varia l'assorbimento col tempo: nel solito apparecchio si è messo un volume noto di ossigeno in contatto con una quantità determinata di argento, e si è misurata la quantità di ossigeno assorbita nei tempi successivi. Nella tabella 4 sono riportati i risultati di due esperienze eseguite a 980°.

TABELLA N. 4.

tempi	O_2 %
Superficie di contatto metallo/gas = 153.8 mm²	
10′	0.0732
20′	0.1158
30′	0.1421
40′	0.1702
50′	0.1911
60′	0.2130
90′	0.2257
120′	0.2371
150′	0.2400
180′	0.2430
Superficie di contatto metallo/gas = 77 mm²	
10′	0.0550
20′	0.0697
30′	0.0983
40′	0.1190

I valori della prima esperienza sono riprodotti nella curva I della fig. 2.

L'andamento del fenomeno suggerisce l'idea che la velocità di assorbimento dell'ossigeno sia una funzione della velocità con cui esso si diffonde nell'interno del metallo. La velocità con cui l'ossigeno viene assorbito da una stessa massa di metallo deve perciò variare anche con la superficie di contatto metallo-gas, rimanendo tutte le altre condizioni le stesse.

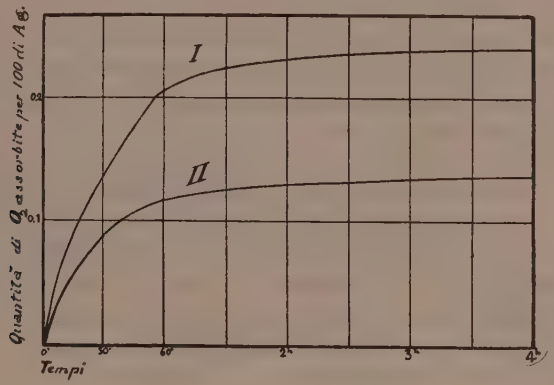


Fig. 2

La seconda esperienza a 980° con una superficie di contatto metallo-gas metà della precedente (curva II) mette nettamente in evidenza l'influenza della superficie di contatto sulla velocità di assorbimento.

Geologia. — *Sulla grande varietà dei complessi litologici del « Trias metamorfico » nelle Alpi Occidentali.* Nota del Socio Corrisp. ing. SECONDO FRANCHI [1].

Con la precedente nota (seduta 28 febbraio) io credo di aver dimostrato la inesistenza dei contatti anormali fra Trias e Calcescisti nelle valli Grana e Maira affermati da P. Termier e W. Kilian, a sostegno della loro ipotesi di un grande carreggiamento della seconda sulla prima di quelle due potentissime ed estesissime formazioni, costituenti gran parte delle Alpi franco-italiane. Ora, a proposito della parte del supposto contatto anormale esteso 100 km. tra la Tarantasia e il Guil, la quale per circa 25 km. attraversa l'alta valle di Susa, tra il Colle di Rho e il Monginevro, è necessaria qualche parola di chiarimento alle carte geologiche italiane al 100.000, che io penso i miei colleghi avranno avuto sott'occhio. Eccetto nella interessante e poco chiara insenatura che i Calcescisti fanno verso occidente,

(1) Presentata nella seduta del 4 aprile 1925.

tra Melezet e il Colle della Mulattiera, insenatura che è ad ogni modo conseguenza del rovesciamento, sopra di essi, dell'anticlinale di Trias dei Tre Re, noi osserviamo normalmente interposto fra questi due terreni il Retico sopra circa 15 km., tra il Pian dei Morti e il piede della Grande Hoche, e la stessa carta geologica francese (feuille de Briançon) vi indica per buon tratto del Lias; fatti questi che escludono, nel modo più assoluto, il supposto contatto anormale[1].

Più a sud sono bensì indicate nelle suddette carte grandi linee di faglia: 1°) quella che limita ad oriente la massa ripiegata retico-triasica del Monte Chaberton, con un salto di diverse centinaia di metri; 2°) quella trasversale che, dal lato sud, separa questa stessa massa da quella di pietre verdi Gimont-Chenaillet, e passante al lato del M. Janus; 3°) quella, quasi a quest'ultima parallela, passante per il Colle dei Morti, e tagliante con un gran salto le masse ripiegate del Chaberton stesso; ma di tali grandi fratture nemmeno la prima può in alcun modo ricevere la interpretazione data da Termier e da Kilian, essendo essa, come le altre due, una semplice frattura di assestamento, evidentemente susseguente al doppio grande ripiegamento del Chaberton e al rovesciamento della sua massa immane verso oriente sul Retico e sui Calcescisti.

Ciò posto, io credo utile fin da ora avvertire che la eventuale dimostrazione dell'esistenza di altri contatti anormali oltre confine, se pure in contrasto con le osservazioni di Marcel Bertrand, non potrebbe avere che una importanza locale, insufficiente, di per sè stessa, a mantenere in piedi quella ipotesi, la quale non può naturalmente sussistere, quando non se ne trovino chiare tracce in territorio italiano.

Ma, oltre all'argomento principale dei contatti anormali, dalle note dei colleghi di Francia, si rileva che, a loro avviso, ne esisterebbero altri a favore della suaccennata ipotesi, i quali a rigore io potrei ritenere assorbiti dalla dimostrazione data della continuità di deposito fra dolomie e calcescisti fossiliferi; tuttavia sarà bene dimostrarne per altra via la inconsistenza, il che mi offrirà l'occasione di accennare alla grande varietà dei complessi litologici del Trias metamorfico dei versanti padani delle Alpi Cozie e Marittime, e ad alcuni altri fatti non privi di interesse per la geologia di queste regioni.

In una delle note citate[2] Termier e Kilian parlano della « énorme invraisemblance d'une série profondément métamorphique qui succéderait naturellement à une série à peine métamorphosée et souvent fossilifère », e nell'altra, dopo alcune considerazioni sul metamorfismo regionale, agente *per ascensum*, si aggiunge: « mais un vaste ensemble cristallophyllien ne

(1) Causa la mia assenza da Roma al momento della correzione delle bozze furono omessi i contorni forti dei contatti anormali attorno ai lembi esotici della costa del Chaberton.

(2) Le bord occidental du pays des Schistes Lusties...

peut pas s'étendre au dessus d'un vaste ensemble non métamorphique sans qu'il y ait charriage du premier sur le second ». I brani riportati, per quanto la cosa possa parere un po' strana, allo stato attuale degli studi sulle Alpi Cozie, non si possono interpretare che come la espressione di una presunzione: quella cioè che le dolomie a *Worthenia* dei monti Chialmo e Bettone e il Retico fossilifero di Melezet *non possano essere ritenuti terreni metamorfici:* concetto questo risultante anche chiaramente da altri passi delle citate note.

Per dimostrare la fallacia di una tale supposizione io prenderò in esame alcuni profili delle Valli Grana e Maira. La figura 1, rappresenta un profilo attraverso il monte Chialmo, nel quale compaiono, in una potente pila,

Fig. 1. – Trias medio-superiore fossilifero essenzialmente dolomitico inserito in una serie cristallina.

cs = calcescisti; *ms* = micascisti; *cxt* = calc. crist. tab.; *ar* = calcescisti arenacei (Retico); *cdx* = cal. dol. crist.; *cd* = dolomie; = carniole; *eu* = eufotide; *pr* = prasinite; *s* = serpentina; *qz* = quarzite; *gn* = gneiss. * Giacimenti fossiliferi: *L.* = *Loxonema*; = *Worthenia solitaria*; *N* = Natiche.

dall'alto in basso: Calcescisti con Pietre Verdi; Calcescisti arenacei, che sono la prosecuzione di quelli a belemniti del vallone di Narbona; dolomie in straterelli con *Loxonema*; dolomie in grossi banchi con *Wortenia solitaria;* una potente serie di dolomie senza fossili; altre dolomie con natiche; infine, alla base, dei micascisti passanti a quarziti, i quali rappresentano il Trias inferiore. Da questo profilo appare manifesto che delle dolomie fossilifere fanno parte di un complesso cristallino; ed anzi è da rilevare che le dolomie a wortenie e tutta la potente pila di banchi dolomitici sottostante non presentano alcun carattere di particolare cristallinità. Di questo fatto curioso converrà cercare la ragione, la quale forse si potrà trovare nell'assenza del veicolo necessario per la ricristallizzazione, ossia dell'acqua di cava, dato che non siano certo potute mancare la temperatura e la pressione, se esse furono sufficienti per le metamorfosi degli strati soprastanti e sottostanti alle dolomie.

La fig. 2, che è una riproduzione di quella da me pubblicata nel citato lavoro del 1898, rappresenta un Trias eminentemente cristallino che

si può osservare sopra la strada carrozzabile della Valle Maira, poco a monte di Stroppo, rimpetto alla borgata Bedale, oltre il ponte sul Rio Chianle. Questo Trias, che si sviluppa sopra un'altezza di circa 500 metri, soggiace ai Calcescisti e al Retico non fossilifero, presentante caratteri litologici speciali come quello ricoprente le anticlinali di Monte Chialmo e del vicino Monte Bettone. Esso corrisponde alla massa distinta colle lettere Gy nella figura 1 della nota precedente, la quale è compresa in una anticlinale che fa seguito immediatamente, come mostra la detta figura, alla anticlinale di dolomie a *Worthenia solitaria* del Monte Bettone.

Così noi constatiamo, nello spazio di meno di un chilometro, il *passaggio laterale* del Trias superiore fossilifero, essenzialmente dolomitico, ad un Trias cristallino, nel quale due principali banchi di dolomie, di cui uno con giroporelle, sono associati a calcari cristallini tubulari, a calcescisti, a micascisti, a quarziti micacee, a carniole ecc. la cui interessantissima serie è mostrata dal profilo. Le dolomie sono compatte o saccaroidi e talora più o meno tabulari. Notevolissimo è poi il fatto che, a poca distanza verso valle, e proprio al villaggio di Stroppo, al di là di una sinclinale strozzata di Calcescisti, nel cui ramo normale sono comprese le grandi masse di serpentina e di prasinite del Monte Lubin, si inizia una nuova anticlinale di Trias di grande potenza, la quale, colle quarziti di base, va a coprire i micascisti dell'elissoide gneissico Dora-Val Maira, e la cui parte più alta è in calcari cristallini marmorei, zeppi di crinoidi, mentre poco sotto, esso è essenzialmente dolomitico. Così il complesso Trias del profilo di Bedale si trova interposto, costituendo il passaggio dall'una all'altra, fra due anticlinali, il cui Trias superiore è essenzialmente dolomitico.

Ora è interessante rilevare che le dolomie a valle di Stroppo, ivi scavate come pietra da calce, sono molto potenti, compattissime e di notevole durezza, e, cosa singolare, con apparenza di molto minor cristallinità di altre dolomie del Cretaceo e particolarmente del Giurese della serie non metamorfica delle valli Stura, Gesso e Roja [1]. D'altronde come si è già detto, anche le dolomie includenti le worthenie (le quali sono completamente spatizzate) sono a grana minutissima, senza alcuna apparenza di speciale cristallinità; perciò nel senso litologico ristretto si potrebbe affermare che esse non sono affatto cristalline. Ma così non è geologicamente, poichè, al di sotto delle dolomie di Stroppo questa serie triasica, tagliata obliquamente dalla Maira per circa 10 km., è costituita da una serie delle più interessanti ed istruttive — il cui esame io consiglio ai geologi che s'interessano delle formazioni cristalline secondarie delle Alpi — nella quale banchi e zone di dolomie e di calcari cristallini alternano ripetutamente, con

(1) Cito le belle dolomie chiare a struttura fanero-cristallina del Giurese, incontrate nel traforo della galleria di Tenda, le quali affiorano al Ricovero del Lordo, sulla strada carrozzabile del colle, a monte di Vieula.

sviluppi relativi e forme litologiche svariatissime, insieme a calcescisti, a filladi, a micaliti, a micascisti, a carniole, ecc., fino alle quarziti, in parte micacee, costituenti l'Eotrias, affiorante in banchi raddrizzati poco a monte di S. Damiano.

Noi abbiamo constatato i precedenti passaggi esaminando la serie trasversalmente alle pieghe, ma passaggi analoghi si osserverebbero anche seguendo l'andamento di esse. L'anticlinale dolomitica con worthenie si prosegue attraverso le valli Maira e Grana: ma più a sud-est si giunge alla anticlinale del Vallone del Cugino, che è in dolomie zeppe di diplopore e di chemnizie, al pari delle dolomie che, dopo altre forme di Trias con dolomie senza fossili, o con rari loxonema, si ritrovano, a grande distanza, a Villanuova Mondovì. A sud e a sud-est di questa località si sviluppano invece altre forme di Trias, che io descrissi nel 1906 [1] e distinsi col nome di *Trias a facies monregalese,* per la sua frequenza nei monti di Mondovì, sviluppate particolarmente fra l'Ellero e il Tanaro, nel versante padano delle Alpi Marittime. In questa regione, entro a delle sinclinali di quarziti e anageniti dell'Eotrias tipico, si sviluppano sopra queste e in concordanza, calcescisti, cipollini, marmi cloritici speciali, attivamente scavati in vari punti e, subordinatamente, delle dolomie di tipi diversi del Trias.

Tutto il complesso di osservazioni in regioni estesissime, a cui ho fugacemente accennato, concorre armonicamente a dimostrare, nel modo più esauriente, come non sia possibile negare la qualifica di *cristallina* ad una formazione, solo perchè essa sia in parte più o meno grande, od anche esclusivamente, costituita da dolomie. In questo converranno certamente meco i colleghi Termier e Kilian, i quali, oltre che geologi, sono mineralogi e petrografi di grande valore. D'altra parte in questo ordine di idee mi sembra che essi siano venuti quando, al termine della loro nota « sur l'âge des schistes lustrés », in una delle *présomptions* affacciate, ammettono che « quand le Trias du pays briançonnais devient peu à peu métamorphique en Vanoise, en Haute-Maurienne et en Haute-Tarantaise, on voit ses étages moyen et supérieur, au dessus des quartzites de base, augmenter d'épaisseur et ressembler de plus en plus aux Schistes Lustrés ». Questa descrizione, quando vi fosse accennata la possibile persistenza di banchi di dolomie, corrisponderebbe abbastanza bene al passaggio del Trias essenzialmente dolomitico al mio Trias a *facies* monregalese; cosicchè la suddetta presunzione si potrebbe dire abbia la conferma di fatti bene accertati.

Io vedo in questo accordo tra le osservazioni mie, ormai antiche, e quella sopra accennata, in via di presunzione, dai colleghi Termier e Kilian, come la lieta promessa di un possibile futuro accordo, il quale non potrà certo mancare, quando essi si saranno compiaciuti di esaminare sui

(1) S. Franchi, La Zona delle Pietre Verdi fra l'Ellero e la Bormida e la sua continuità fra il Gruppo di Voltri e le Alpi Cozie. « B. R. C. G. » 1906.

luoghi alcuni dei principali profili delle Alpi Cozie italiane, sicchè essi ne possano parlare, come suol dirsi, con cognizione di causa.

In questa fiducia mi conforta anche la gratissima memoria che io serbo del pieno accordo in cui mi trovai cogli amici W. Kilian e P. Lory nel 1907, quando si studiava il tunnel attraverso il Monte Bianco, nell'interpetrare la regolare sovrapposizione dei calcescisti della grande catena M. Crammont-M. Favre al Trias cristallino di Dolonne e di Courmayeur (con

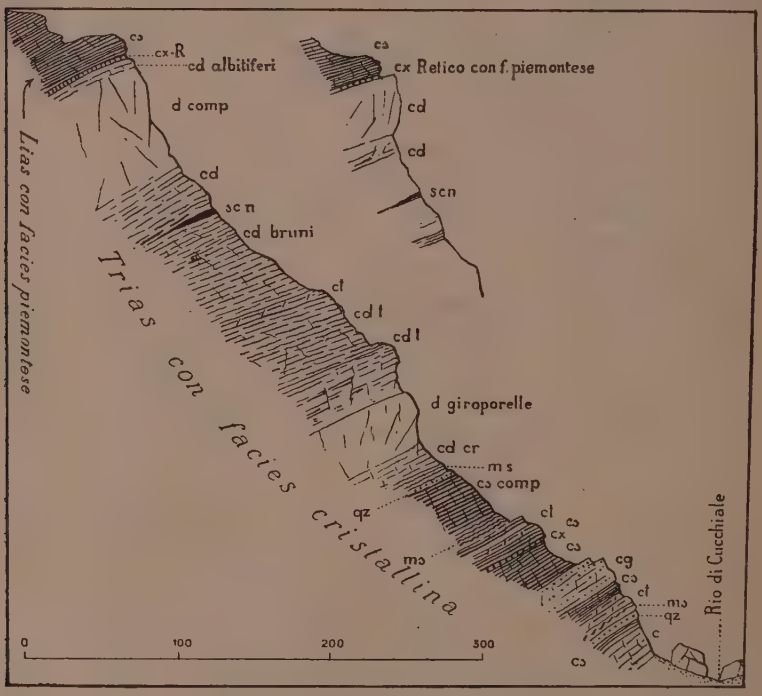


Fig. 2. - Trias medio-superiore con banchi di dolomie compatte o tabulari, con giroporelle, inseriti in un complesso cristallino.

cs = calcescisti; *cx* = calc. crist.; *d* = dolomie; *cd* = calc. dol.; *cl* = calc. crist. tab.; *cg* = carniole; *ms* = micascisti; *qz* = quarziti; *scn* = sc. neri grafitici.

calcescisti, importanti masse di dolomie, carniole, gessi e calcari cristallini mineralizzati). Come è ben noto, quei Calcescisti sono la prosecuzione di quelli della grande sinclinale, con numerose masse di pietre verdi (Vallone Versoyen-Aiguille de l'Hermitte), compresa fra il Trias quarzitico-dolomitico del Monte Touriasse, presso il piccolo S. Bernardo, e l'analogo Trias delle Pyramides Calcaires, all'estremità della Val Veni, ai due lati della quale si trovarono le note belemniti al lago Verney e al Colle della Seigne. (Vedasi il foglio 27 della carta geologica d'Italia al 100.000).

In questa regione circuente il M. Bianco, dove si ripetono, con sorprendenti analogie i tipi e le associazioni litologiche delle Alpi Cozie, il passaggio dal Trias tipico ai calcescisti fossiliferi della suddetta sinclinale si fa pure gradualmente, come in quella grande regione. Così, sollevandoci ad una visione sintetica, sarà lecito affermare che: la definizione dei passaggi graduali, chiarissimi e multiformi, attraverso a tipi litologici caratteristici e talora fossiliferi, dal Trias, più o meno ricco di dolomie associate a rocce altamente cristalline, ai Calcescisti (Schistes Lustrès), costituisce uno dei più belli e interessanti e più sicuri e indiscutibili risultati dello studio delle Alpi Occidentali italiane. Di tale risultato, la cui importanza è messa in rilievo dall'attuale discussione sopra uno dei grandi quesiti tettonici delle nostre Alpi, i geologi italiani potranno sempre compiacersi.

Conclusioni

Mentre assistiamo a tanto fervore di sintesi dei grandi carreggiamenti delle Alpi, mentre io vado affermando, non senza contrasti, la esistenza di un grande carreggiamento dei Monti Ausoni e Lepini, e mi vo adoperando di definire importanti carreggiamenti nelle Alpi Liguri, è per me veramente increscioso di recare una nota che può sembrare, oltre che disarmonica, anche contraddittoria; ma dopo la più ponderata discussione degli argomenti addotti dai miei illustri colleghi Termier e Kilian, per impostare la ipotesi di un grande carreggiamento dei Calcescisti delle Alpi Cozie sul Trias brianzonese, e dopo le considerazioni esposte nella precedente nota, sulle disposizioni stratigrafiche e tettoniche in tutto il versante padano delle Cozie, non posso che confermare la conclusione già in quella nota adombrata, che: a favore di tale ipotesi, al di qua del confine italo-francese, non è possibile trovare alcun argomento sia tettonico che stratigrafico o litologico.

E posso anzi aggiungere che tutte le osservazioni che si possono fare in territorio italiano, all'interno della zona assiale permo-carbonifera delle Cozie — zona limite questa importantissima dal punto di vista tettonico — si accordano nel dimostrare invece la esistenza di grandi spinte da occidente verso oriente nella parte centrale e da sud-ovest verso nord-est nella parte meridionale delle Alpi Cozie. Uno degli effetti più notevoli di queste spinte, convergenti verso l'alta pianura del Po, è lo sprofondamento, che realmente noi constatiamo, della parte orientale del massiccio cristallino detto Dora-Val Maira da Bartolomeo Gastaldi.

Io spero di potere presto con altro lavoro esaminare più particolarmente, come esso merita, il contatto fra Trias e Calcescisti nella zona di frontiera dell'alta Valle di Susa, e la provenienza, che io ritengo d'oltre confine, dei lembi cristallini esotici del Monte Chaberton e dintorni.

NOTE PRESENTATE DA SOCI

Fisica. — *Sul fenomeno di Tyndall* [1]. Nota di A. CARRELLI presentata dal Socio M. CANTONE [2].

Si è mostrato sperimentalmente in un precedente lavoro [3] che, illuminando un mezzo torbido con luce polarizzata rettilineamente, la luce diffusa in una direzione è polarizzata secondo le ben note leggi, e particolarmente in una direzione perpendicolare alla direzione di propagazione e parallela alla direzione del vettore elettrico della luce eccitatrice non si ha alcuna luce, almeno in prima approssimazione, se la grandezza e il numero dei granuli della sospensione per cm^3 sono contenuti entro certi limiti; ma se la grandezza dei granuli è rilevante e il numero non piccolo anche in questa ultima direzione si ha un'apprezzabile emissione ed il vettore elettrico di essa è *parallelo alla direzione di propagazione del fascio primario*. Il fenomeno di cui mi sono occupato nel precedente lavoro fu intuito da Tyndall, il quale adoperando però luce *naturale* notava una luce bleu residua, quando osservando con un nicol l'emissione in una direzione perpendicolare al fascio, questo era posto ad estinzione.

Lord Rayleigh [4] ripetè l'esperienza di Tyndall nelle identiche condizioni, e partendo dall'equazioni di Maxwell giustificò la particolarità suddetta della polarizzazione completa nella direzione ruotata di 90°. In questa Nota invece darò ragione del fenomeno descritto nel precedente lavoro partendo dai concetti fondamentali della teoria proposta da Lorentz [5] per lo studio della diffusione luminosa. Il ragionamento di questo A. è il seguente: se un fascio luminoso si propaga in un mezzo, le ben note equazioni di Maxwell-Hertz portano alla conclusione che in esso le perturbazioni elettromagnetiche si propagano secondo le ben note leggi, e conseguentemente non deve riscontrarsi alcuna emissione laterale; ma se il mezzo non è omogeneo, il che equivale a dire se la costante dielettrica ε non è costante in tutti i punti, vi saranno delle complicazioni nascenti dal fatto che in luogo delle relazioni fondamentali

$$(1) \qquad \frac{1}{c}\frac{\partial D}{\partial t} = \operatorname{rot} H \quad ; \quad \frac{1}{c}\frac{\partial H}{\partial t} = -\operatorname{rot} E \quad ; \quad D = \varepsilon E$$

(1) Lavoro fatto nell'Istituto Fisico della R. Università di Napoli.

(2) Presentata nella seduta del 16 marzo 1925.

(3) A. CARRELLI, *Sul fenomeno di Tyndall*, « Rend. Acc. Lin. », V. XXXIII, Serie V, fasc. 7-8.

(4) Cfr. WOOD, *Physical Optic*, p. 481.

(5) LORENTZ, *Les théories statistiques en Thermodinamique*. Teubner, 1916.

in cui ε è costante rispetto a x, y, z, bisogna considerare le equivalenti

$$(2)\quad \frac{1}{c}\frac{\partial D'}{\partial t} = \operatorname{rot} H \quad ; \quad \frac{1}{c}\frac{\partial H}{\partial t} = -\operatorname{rot} E \quad \text{dove} \quad D' = \{\varepsilon + \Delta\varepsilon(x, y, z)\} E$$

Per eliminare la diversità intercedente fra le (1) e la (2) il Lorentz aggiunge alle forze elettriche E del fascio luminoso che si propaga nel mezzo delle altre forze elettriche F tali che compensino almeno in parte le variazioni della costante dielettrica, le quali si suppongono però abbastanza piccole. In tale ipotesi, immaginando che $\left(\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}\right)^2$ in prima approssimazione può trascurarsi, può porsi

$$D'' = (\varepsilon + \Delta\varepsilon)(E + F)$$

con

$$(3)\qquad F = -\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} E$$

poichè in tal modo si ottiene

$$D'' = (\varepsilon + \Delta\varepsilon)\left(1 - \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}\right) E = \left(\varepsilon - \frac{\varepsilon\Delta^2}{\varepsilon}\right) E \cong D$$

e così dal sistema (2) si ritorna al sistema (1) solo che bisogna tenere conto delle forze $-F$ che si sono necessariamente introdotte contemporaneamente alle forze F. Lo studio di questo fenomeno si riduce allo studio dell'effetto prodotto da queste forze $-F$.

Le equazioni del problema, qualora s'indichino con E′ e H′ i campi elettromagnetici prodotti appunto da queste forze che annullano le variazioni di ε, sono le seguenti

$$(4)\quad D_1 = \varepsilon(E' + F) \quad , \quad \frac{1}{c}\frac{\partial D_1}{\partial t} = \operatorname{rot} H' \quad , \quad \frac{1}{c}\frac{\partial H'}{\partial t} = -\operatorname{rot} E' .$$

Si può vedere subito che le (4) sono soddisfatte dalle

$$(5)\quad \begin{cases} E' = \operatorname{graddiv} \Sigma - \frac{1}{V^2}\frac{\partial^2 \Sigma}{\partial t^2} \\ H' = \frac{c}{V^2} \operatorname{rot} \frac{\partial \Sigma}{\partial t} \end{cases} \quad \text{con } \Delta_2 \Sigma - \frac{1}{V^2}\frac{\partial^2 \Sigma}{\partial t^2} = -F \text{ e } V_2 = \frac{c^2}{\varepsilon}$$

Ora il valore di Σ che soddisfi la relazione (5) è dato come è ben noto dalla relazione

$$\Sigma = \frac{1}{4\pi}\int_\tau \frac{F\left(t - \frac{r}{V}\right)}{r} d\tau$$

Posto ciò vediamo di applicare i precedenti procedimenti nel caso da noi esaminato sperimentalmente; il fascio primitivo è polarizzato rettilineamente con vettore elettrico parallelo all'asse z, e si propaga lungo l'asse x; sia inoltre monocromatico di lunghezza d'onda λ e si abbia

$$\omega = \frac{2\pi}{T} = 2\pi\nu = \frac{2\pi c}{\lambda}.$$

In tal caso $E_y = E_x = 0$ $\quad E_z = Ae^{i\omega\left(t-\frac{x}{V}\right)}$ e quindi in prima approssimazione le componenti di $-F$ diventano

$$-F_x = -F_y = 0 \qquad -F_z = \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} Ac^{i\omega\left(t-\frac{x}{V}\right)}$$

dove A è l'ampiezza del fascio primitivo, conseguentemente dalle (5)

$$\Sigma_x = \Sigma_y = 0 \qquad \Sigma_z = -\frac{1}{4\pi}\int_\tau \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}\,\frac{A}{r}\,c^{i\omega\left(t-\frac{x+r}{V}\right)}\,d\tau.$$

Ora nel caso in esame i $\Delta\varepsilon$ sono costanti in tutto il loro volume τ possiamo scrivere

$$\Sigma_z = -\frac{A}{4\pi}\,\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}\,e^{i\omega t}\int_\tau \frac{e^{-i\omega\frac{r+x}{V}}}{r}\,dx\,dy\,dz.$$

Se osserviamo il fenomeno ad una grande distanza, poichè la grandezza dei granuli è molto piccola possiamo ritenere costante la funzione integranda nel campo d'integrazione; ne segue che

$$\Sigma_z = -\frac{A}{4\pi}\,\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}\,\frac{e^{i\omega\left(t-\frac{x+R}{V}\right)}}{R}\,\tau. \tag{6}$$

In base alla (8) si ricavano subito dalle (5) le quantità richieste e precisamente si ottiene trascurando i termini in $\frac{1}{r^2}$ e $\frac{1}{r^3}$

$$\left\{\begin{array}{l} E'_x = \dfrac{A}{4\pi}\,\dfrac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}\,\dfrac{c^{i\omega\left(t-\frac{x+R}{V}\right)}}{R}\,\tau\omega^2\,\dfrac{x'z'}{R^2} \\ E'_y = \dfrac{A}{4\pi}\,\dfrac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}\,\dfrac{e^{i\omega\left(t-\frac{x+R}{V}\right)}}{R}\,\omega^2\tau\,\dfrac{x'y'}{R^2} \qquad E'_z = \dfrac{A}{4\pi}\,\dfrac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}\,\dfrac{e^{i\omega\left(t-\frac{x+R}{V}\right)}}{R}\,\omega^2\,\tau\left(\dfrac{z'^2}{R^2}-1\right) \\ H'_x = -\dfrac{c}{V^2}\,\dfrac{A}{4\pi}\,\dfrac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}\,\dfrac{\omega^2}{V}\,c^{i\omega\left(t-\frac{x+R}{V}\right)}\,\tau\,\dfrac{y'}{R} \\ H'_y = \dfrac{c}{V^2}\,\dfrac{A}{4\pi}\,\dfrac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}\,\dfrac{\omega^2}{V}\,c^{i\omega\left(t-\frac{x+R}{V}\right)}\,\tau\,\dfrac{x'}{R} \qquad H'_z = 0 \end{array}\right. \tag{7}$$

Da queste relazioni si ricavano con facilità le proprietà dell'irraggiamento così ottenuto, e in particolar modo è da ricordare che la luce diffusa è tutta polarizzata e che il campo elettrico di essa in una qualunque direzione del raggio di visione giace nel piano individuato da questo e dal vettore elettrico della luce incidente; esso è nullo nella direzione perpendicolare al fascio primitivo e parallela al vettore elettrico della luce incidente.

Fin qui il risultato della teoria secondo lo sviluppo dato ad essa dal Lorentz, e da questa bisogna partire per trattare l'effetto secondario dipendente dal fatto che non si suppongono più trascurabili i quadrati di $\Delta\varepsilon$. Si vuole in sostanza trattare il problema della luce diffusa due volte e per quello che si è detto precedentemente si deve osservare tale fenomeno quando si considerano le direzioni per le quali non si ha emissione per effetto primario. Ora l'effetto primario si osserva in tutte le direzioni tranne che per la direzione z, lungo questa adunque deve principalmente osservarsi un tale effetto; sarà opportuno calcolare per tale direzione il campo elettrico e magnetico dovuto alla duplice diffusione.

Si vede subito che nell'interno della particella v'è certamente un campo elettrico oltre quello del fascio primitivo, e cioè rappresentato dalla componente non nulla di F; tale irraggiamento è quello ottenuto per diffusione dai vari punti del granulo sul punto considerato. Per calcolare le componenti E'_x e E'_y di questo irraggiamento bisogna evidentemente calcolare il valore che assume Σ_z nell'interno della regione nella quale il $\Delta\varepsilon$ non è nullo. In tali condizioni non si può scrivere la (6) poichè ora r è dell'ordine di grandezza delle dimensioni del granulo, al massimo, e poichè anche la x è molto piccola, avendo scelto il centro del granulo supposto sferico come origine delle coordinate, l'argomento di $e^{i\frac{\omega}{V}(x+r)}$, supponendo le dimensioni di questo piccole rispetto alla lunghezza d'onda della luce adoperata, è tanto piccolo che sviluppando la funzione in serie possiamo fermarci ai termini del 1° ordine. Si ottiene allora

$$\Sigma_z = -\frac{A}{4\pi}\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}e^{i\omega t}\int\frac{1-i\frac{\omega}{V}(x+r)}{r}dx\,dy\,dz\,.$$

Bisogna calcolare il valore dei tre integrali estesi alla sfera di volume τ.

$$\int\frac{1}{r}dx\,dy\,dz \qquad \int\frac{x}{r}dx\,dy\,dz \qquad \int dx\,dy\,dz\,.$$

Si ottiene quindi per Σ_z

$$(8)\quad \Sigma_z = -\frac{A}{4\pi}\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}e^{i\omega t}\left[\frac{2\pi}{3}(3a^2-\rho^2)-i\frac{\omega}{V}\frac{2\pi}{3}x'\left(\frac{5a^2-3\rho^2}{5}\right)-i\frac{\omega}{V}\tau\right]$$

e poichè

$$E'_x = \frac{\partial \Sigma_2}{\partial x' \partial z'} \qquad E'_y = \frac{\partial \Sigma_2}{\partial y' \partial z'}$$

e sono queste le componenti che c'interessano per la direzione z per la quale vogliamo calcolare l'irraggiamento secondario, si ottiene dalla (8)

$$E'_x = -i \frac{A}{5} \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\omega}{V} e^{i\omega t} z' \qquad E'_y = 0$$

questo è adunque il valore del campo elettromagnetico della luce già diffusa nella direzione per la quale non si osserva emissione e per un punto interno del granulo.

I valori delle nuove forze F che bisogna introdurre sono

$$F'_x = -\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} E'_y = i \frac{A}{5} \left(\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}\right)^2 \frac{\omega}{V} e^{i\omega t} z' \qquad F'_y = 0$$

da questi valori possiamo subito calcolare Σ' da cui si potrà passare al valore di E'' e H''.

$$\Sigma'_x = i \frac{1}{4\pi} \frac{A}{5} \left(\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}\right)^2 \frac{\omega}{V} e^{i\omega t} \int \frac{e^{-i\frac{\omega}{V} r''}}{r'} z' \, dx' \, dy' \, dz'$$

$$\Sigma'_y = 0 .$$

Ora se s'indica con R la distanza del punto $P_1 (x'' y'' z'')$ per il quale si calcola il campo dal centro della sfera si ha

$$R - z' = r'$$

quindi

$$\Sigma'_x = -\frac{A}{75} a^5 \left(\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}\right)^2 \left(\frac{\omega}{V}\right)^2 \frac{c}{R} e^{i\omega\left(t - \frac{R}{V}\right)} .$$

Da questo valore di Σ'_x si ricava subito il valore del campo elettromagnetico lungo la direzione assegnata

$$E''_x = -\frac{1}{V^2} \frac{\partial^2 \Sigma'_x}{\partial t^2} = \frac{A}{75} a^5 \left(\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}\right)^2 \frac{\omega^4}{V^4} \frac{e^{i\omega\left(t - \frac{R}{V}\right)}}{R} \qquad H''_x = 0$$

$$E''_y = 0 \qquad H''_y = \frac{c}{V^2} \frac{A}{75} a^5 \left(\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}\right)^2 \frac{\omega^4}{V^4} \frac{e^{i\omega\left(t - \frac{R}{V}\right)}}{R} .$$

Risolto il problema per questa particolare direzione si può facilmente passare al caso generale, e cioè si può calcolare il campo elettromagnetico dipendente dall'effetto secondario in una qualunque direzione. Basta infatti considerare che si riscontra l'effetto suddetto, poichè esiste una componente longitudinale del campo dovuto ad effetto primario; vi sarà dunque effetto secondario in tutte le direzioni per le quali compare una componente del campo dovuto ad effetto primario nella direzione del raggio vettore; ma il campo elettromagnetico primario, come facilmente si ricava dalle relazioni (7) in una qualunque direzione ha il vettore elettrico normale al raggio vettore e d'ampiezza uguale alle componenti della forza F nell'interno della particella, cioè

$$E = \frac{F}{r} \operatorname{sen} \Theta$$

indicando con Θ l'angolo formato dalla direzione assegnata di visione e l'asse della z, la componente efficace di F per l'effetto secondario è adunque $F \cos \Theta$ e il vettore elettrico di esso sarà normale al raggio vettore, per il carattere trasversale delle onde luminose, e contenuto nel piano individuato dall'asse x e dal raggio vettore, e d'ampiezza data dalla relazione

$$E'' = \frac{A}{75} a^5 \left(\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}\right)^2 \frac{\omega^4}{V^4} \frac{e^{i\omega\left(t - \frac{R}{V}\right)}}{R} \cos \Theta$$

e conseguentemente

$$H'' = \frac{c}{V} E'' .$$

Si conclude quindi da quanto è stato detto che l'irraggiamento secondario ha le seguenti proprietà: è nullo nelle direzioni a 90° con l'asse delle z ed è massimo per questa direzione; esso è costituito da luce polarizzata rettilineamente con vettore elettrico diretto in questa direzione parallelamente all'asse delle x. Per stabilire qual'è l'intensità di questo irraggiamento basta quadrare E e si vede subito che comparendo in questa espressione $\frac{\omega^8}{V^8} = \left(\frac{2\pi}{\lambda'}\right)^8$; $\lambda' = \frac{\lambda}{n}$, questa luce secondaria è molto più ricca della primaria di radiazioni di piccola lunghezza d'onda. L'irraggiamento ora descritto ha precisamente le proprietà di quello osservato con la suddetta disposizione sperimentale.

Chimica. — *Sulla genesi dell' acido artemisico dalla desmotropo-santonina.* Nota di P. Bertolo [1] presentata dal Corrispondente A. Peratoner.

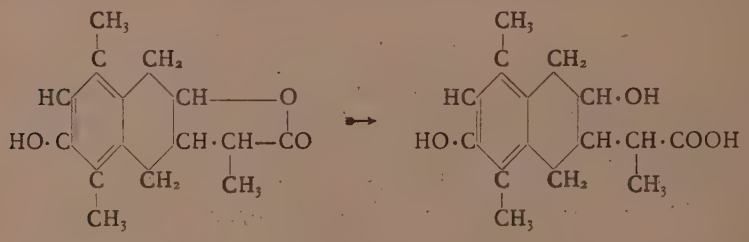
L'acido artemisico, come è stato descritto in una precedente nota [2], si può originare, oltrechè dall'artemisina per azione dell'acido cloridrico, anche dalla desmotropo-santonina per azione del iodio in soluzione acetica; mentre non si origina dall' acido santonoso, come a prima vista sembrerebbe possibile, data la grande analogia che con esso esiste, potendosi considerare l' *acido artemisico* come un *acido santonoso disidrogenato.*

Tale singolare comportamento della desmotropo-santonina col iodio, rispetto all' acido santonoso, mi ha dato argomento di spiegare il meccanismo della reazione sulla genesi dell' acido artemisico.

La desmotropo-santonina, com' è noto, conserva inalterato l'aggruppamento lattonico della santonina, e solamente differisce da essa per avere trasformato l' anello dimetilato, contenente un — CO chetonico, in anello aromatico con un — C·OH fenico.

La genesi dell' acido artemisico si può quindi spiegare con due ipotesi.

Con una ipotesi si potrebbe ammettere che in una prima fase della reazione avvenga l' apertura del legame lattonico della desmotropo-santonina, originandosi, come composto intermedio, l' *acido desmotropo-santoninico* che,



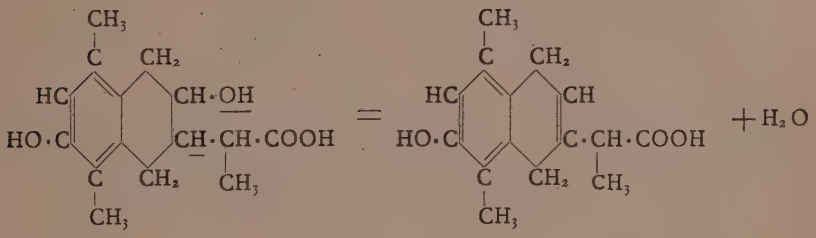
com' è noto è instabile, e se si tenta d' isolarlo, ricostituisce il legame lattonico, rigenerando la desmotropo-santonina. La instabilità dell' acido desmotropo-santoninico deriva dal fatto che in esso viene a formarsi un — HO alcoolico secondario, il quale ha la tendenza ad eliminarsi sotto forma di H_2O, ricomponendo il legame lattonico. Nella reazione col iodio, la

(1) Lavoro eseguito nell' Istituto di Chimica farmaceutica dell' Università di Catania; presentato nella seduta del 4 aprile 1925.

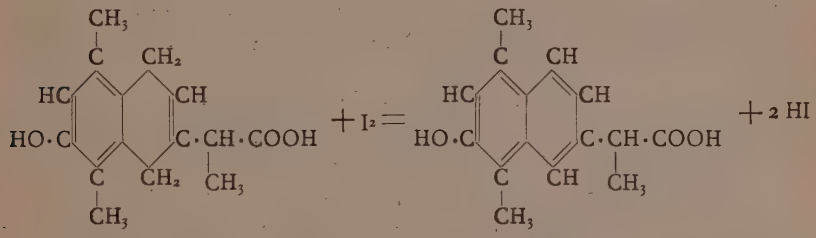
(2) P. Bertolo, *Azione del iodio sulla desmotropo-santonina.* «Rend. Acc. Lincei», 1925, fasc. 3°, 127.

eliminazione di acqua avverrebbe tra l' — OH alcoolico secondario e l' H del *carbonio* adiacente, al quale trovasi legata la catena propionica, e ciò probabilmente anche per l' azione disidratante dell' acido acetico glaciale.

Si formerebbe in tal modo, come secondo termine della reazione, un acido *biidrogenato*, del tipo biidro-santinico, che potremmo chiamare *biidro-artemisico*.

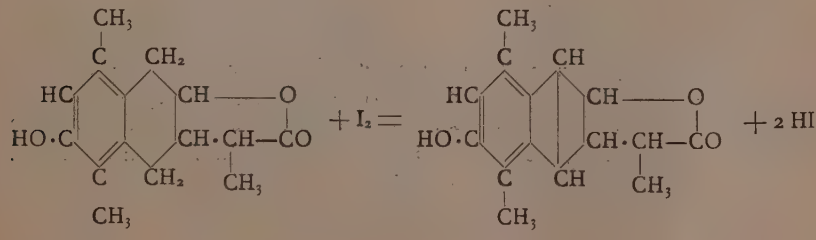


Da tale composto, per azione ossidante del iodio, si verrebbero ad eliminare, i due atomi di H aggiuntivi, sotto forma di HI, originandosi in tal modo l'*acido artemisico* :

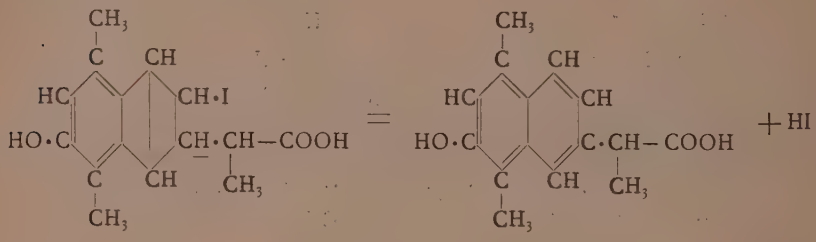


Acido artemisico.

Con la seconda ipotesi si può ammettere che il iodio agisca prima sull'anello tetraidrogenato contenente il legame lattonico, eliminando due atomi di H sotto forma di HI, e formando un composto disidrogenato della desmotropo-santonina



sul quale composto, reagendo l'HI formatosi, ne dissolverebbe il legame lattonico, generandosi un composto intermedio iodurato instabile, dal quale per successiva eliminazione di HI, che verrebbe a formarsi con l'H del carbonio adiacente, cui trovasi legata la catena propionica, si otterrebbe l'*acido artemisico*, che rappresenta il prodotto finale stabile, consolidato in anello aromatico:



Avverso alla prima ipotesi sta però il fatto che la reazione non si compie in presenza di acqua, nè impiegando l'alcool come solvente, ma avviene solamente in presenza di acido acetico glaciale e alla temperatura di ebollizione di tale solvente; e quindi non si potrebbe ammettere, in un mezzo anidro, la formazione dell'acido desmotropo-santoninico, come composto intermedio, la cui genesi, per l'apertura del legame lattonico, richiede l'intervento di una molecola di H_2O.

Trova quindi maggiore attendibilità la seconda spiegazione, per le condizioni in cui la reazione si compie, e per lo svolgimento di HI, che dall'inizio dell'operazione si viene a constatare.

La formazione di un composto intermedio iodurato instabile trova riscontro in ciò che analogamente avviene nel tetraidronaftolo aliciclico, il quale, secondo le ricerche di Bamberger e Lodter [1], forma per azione degli idracidi, non solo un cloruro, ma anche un ioduro instabile, da cui si produce, per eliminazione di HI con l'H del *carbonio* adiacente, la biidronaftalina.

Comunque bisogna ammettere che per la genesi dell'acido artemisico dai derivati della santonina sia necessaria la formazione di un composto intermedio, risultante dall'apertura del legame lattonico, quale esiste appunto nella desmotropo-santonina. In ciò trova spiegazione il fatto che dall'acido santonoso, che rappresenta il derivato stabile e più immediato della desmotropo-santonina, non si produce, per analogo trattamento, l'acido artemisico che è anche il composto ad esso più affine; appunto perchè nell'acido santonoso il legame lattonico trovasi già disciolto, ed il nucleo, nel quale tale legame preesisteva, trovasi modificato in anello tetraidrogenato stabile.

(1) Bamberger e W. Lodter, B. XXXIII, 210.

Per conseguenza, invece di prodursi l' acido artemisico, dall' acido santonoso si produce un composto disidrogenato, e nel contempo maggiormente ossidato, qual' è appunto l' *acido dimetil-nafto-chinon-propionico*, ottenuto da Andreocci [1].

Non deve recare meraviglia se la santonina, pur contenendo l' aggruppamento lattonico, non origina l' acido artemisico per analogo trattamento con iodio, poichè essa non contiene l' OH *fenico*, esistente nella desmotroposantonina, e che deve rimanere inalterato nella trasformazione in acido artemisico.

Chimica. — *Sopra la valenza di coordinazione di due gruppi ossidrilici in posizione orto. - I° complessi della Pirocatechina e del Pirogallolo con gli acidi del gruppo del Molibdeno* [2]. Nota di L. Fernandes, presentata dal Corrisp. G. Pellizzari.

Sono conosciuti nella letteratura numerosi composti fra gli ossiacidi organici e alcuni idrati metallici, quali l' idrato di ferro, di nikel, di cobalto, di cromo, ecc.; o le anidridi acide, quali l' anidride arsenica e molibdica.

Assai recentemente Weinland e i suoi scolari hanno notato come anche la pirocatechina in grazia dei suoi ossidrili sia capace di dare complessi dello stesso tipo, vuoi con gli idrati metallici [3], vuoi con le anidridi acide. Di queste ultime essi hanno preso in considerazione l' anidride molibdica ottenendo numerosi composti del tipo

$$[Mo_0O_3C_6H_4O_2]H_2\ 1{,}5\ H_2O \quad \text{e} \quad [Mo_0O_2\ (C_6H_4O_2)_2]H_2$$

nei quali l' idrogeno può essere sostituito parzialmente o totalmente da aggruppamenti NH_4 o da basi organiche, quali la piridina, la chinolina, ecc. Secondo Weinland [4] gl' idrogeni ossidrilici della pirocatechina reagiscono con

(1) A. Andreocci, «Gazz. Chim.», vol. XV (1895), P. I. p. 547.

(2) Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica inorganica e Chimica fisica della R. Università di Firenze; presentato nella seduta del 4 aprile 1925.

(3) A questo proposito bisogna ricordare tre interessanti lavori di H. Rehilen sulla costituzione di questi composti «Z. anorg. allgem. Chem.» 123, 173-195 (1922). - 124, 275-288 (1922). - 132, 54-64 (1923).

(4) «Z. anorg. allgem. Chem.», 108, 231-247 (1919). «Arch. Pharm.», 262, 329-343 (1924).

uno o più ossigeni dell'acido molibdico, con eliminazione di acqua e formazione dell'ione complesso.

Colla presente nota ha inizio una ricerca sistematica, intenta allo studio della costituzione dei composti di questo tipo, e in particolar modo di quelli di natura acida.

In primo luogo ho esteso la reazione ad altri composti organici ossidrilati e ad altre anidridi acide. Nella presente ricerca riporto i resultati ottenuti dallo studio dei complessi che si originano facendo reagire la anidride molibdica, wolframica e uranica con la pirocatechina o il pirogallolo.

Alcune osservazioni fatte durante lo studio di questi complessi e in particolare il modo di comportarsi dell'acqua in essi contenuta, mi hanno indotto a studiarli dal punto di vista della teoria Werneriana della coordinazione.

Come ho già avuto occasione di accennare, ho preparato i composti che hanno luogo fra pirocatechina e pirogallolo e gli acidi molibdico, wolframico e uranico.

Gli acidi liberi sono poco stabili, mentre che i rispettivi sali hanno una assai grande stabilità. Come base furono scelti o i metalli alcalini o l'ammonio o il tallio o alcune basi organiche, per opportunità sperimentale, e cioè per ottenere dei composti ben cristallizzati e di media solubilità.

I composti con le basi organiche hanno poi talvolta il vantaggio di essere solubili in alcuni solventi organici e di poter essere così ricristallizzati. Generalmente essendo questi acidi complessi acidi molto deboli, si ottengono dei sali acidi; questo avviene tutte le volte che si adopera come base un metallo alcalino o il tallio. Quando invece ci si serve di una base organica si possono ottenere composti disostituiti.

A seconda del modo di preparazione e del rapporto con cui le due sostanze reagiscono, si possono ottenere composti che per una molecola di anidride molibdica (dicendo anidride molibdica s'intendono anche le altre due anidridi che per brevità tralascerò di nominare durante l'esposizione) ne hanno una di fenolo, e composti che per una molecola di anidride molibdica ne hanno due di fenolo. Ora, mentre nei primi composti abbiamo una molecola di acqua, i secondi sono sempre anidri. In certo qual modo si può dunque passare dall'uno all'altro composto sostituendo una molecola di acqua con una di fenolo e viceversa. Questo fa pensare che l'acqua si trovi non come acqua di cristallizzazione, bensì come acqua di costituzione.

Immaginiamo di partire, per esempio, da un ipotetico acido di — acquo-molibdico

$$\left[Mo_2 O_4 \begin{matrix} H_2O \\ H_2O \end{matrix} \right] \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$$

e di sostituire successivamente le molecole di acqua con altrettante molecole di fenolo, si arriverà così a due serie di composti

$$\left[XO_3 \begin{matrix} Ph \\ H_2O \end{matrix}\right] R^{(1)}_R \qquad (1) \qquad \text{e} \qquad \left[XO_2 \begin{matrix} Ph \\ Ph \end{matrix}\right] R^{(1)}_R \qquad (2)$$

dove

$XO_3 = M_oO_3$, WO_3 , UO_3
R = H, K, Na, Tl, Guanadina, Piridina, ecc.
Ph = Un qualsiasi composto organico della serie aromatica avente due ossidrili in posizione orto tra di loro.

Il composto disossidrilato è dunque legato all'atomo centrale oltre che da valenza ionica anche da valenza secondaria, non si tratta quindi di composti di addizione, bensì di veri e propri eteropolicomposti.

L'intensa colorazione di questi composti è una netta conferma della loro complessità.

Secondo Hantzsch [2] il colore viene sostanzialmente modificato quando entrano in giuoco le forze di coordinazione; Biltz [3], partendo da un principio più generale, ammette che quando un atomo centrale esplica delle valenze secondarie, il legame che unisce questo atomo con i radicali uniti per valenze primarie, viene indebolito. D'altra parte, siccome « il passaggio della luce è favorito dalla saturazione delle valenze principali e dalla maggiore intensità di questi legami. Quando le valenze non sono completamente esplicate oppure l'intensità di queste forze e indebolita, viene favorito l'assorbimento della luce e il colore va assumendo un tono più scuro » appare evidente che quando entrano in gioco le valenze secondarie si avrà un cambiamento brusco di colore o un incupimento del colore primitivo.

Anche nel nostro caso quindi, essendo le due sostanze che si mettono a reagire incolore o debolmente colorate, la comparsa dell'intensa colorazione rossa sarà dovuta all'indebolimento dei legami primari a causa dell'intervento dei legami secondari.

I composti del tipo due sono molto più intensamente colorati dei composti del tipo uno e questo perchè nel primo caso si esplicano due valenze di coordinazione e nel secondo una sola.

Molto interessante è un fatto al quale ho già avuto occasione di accennare, e cioè l'essere condizione necessaria per la genesi di questi composti che gli ossidrili del composto organico aromatico siano in posizione orto

(1) Numerosi composti da me preparati corrispondenti a queste formule generali saranno descritti in una prossima nota sulla « Gaz. Chim. It. ».

(2) « Zeit. Elecktroch. », 18, 470, (1912).

(3) « Zeit. anorg. allgm. Chem. », 127-169 (1923).

fra di loro; ammettendo dunque che i due ossidrili esplichino una valenza di coordinazione, possiamo dire che tale valenza non entra in giuoco *se non quando i due ossidrili si trovano in posizione vicinale.*

Numerosi composti aromatici esaminati sotto questo punto di vista ne hanno dato piena conferma. Dei fenoli reagiscono solo la pirocatechina, il pirogallolo e l'ossidrochinone, dei naftoli l'1-2, il 2-3, ecc. Inoltre possono dare origine a questi complessi altre sostanze di natura alquanto diverse, purchè abbiano almeno due ossidrili in posizione orto.

Nel caso poi dei composti triossidrilati, quali il pirogallolo e l'ossiidrochinone, il terzo ossidrile da solo non ha sufficiente energia per esplicare una valenza di coordinazione, giacchè una sola valenza è data da due ossidrili.

I composti del tipo 1 si ottengono facilmente per evaporazione della soluzione contenente quantità stechiometriche dei due componenti, cioè del fenolo e del sale inorganico; i composti del tipo 2 offrono invece qualche leggera difficoltà. Se si opera in soluzione acquosa adoperando anche in questo caso quantità stechiometriche dei due componenti, si ottiene generalmente il composto del tipo 1, ed occorre aggiungere un eccesso di fenolo per ottenere il composto voluto. In soluzione alcoolica invece tale eccesso non occorre. Questo comportamento si comprende molto chiaramente se si pensa che in soluzione i due composti, molto probabilmente, si trovano in equilibrio:

$$\left[XO_3 \begin{matrix} Ph \\ H_2O \end{matrix}\right]\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} + Ph \quad \rightleftharpoons \quad \left[XO_2 \begin{matrix} Ph \\ Ph \end{matrix}\right]\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} + 2H_2O$$

Per azione di massa l'acqua che si trova evidentemente in quantità preponderante, rispetto al fenolo, tenderà a spostare l'equilibrio facendo procedere la reazione da destra verso sinistra, e occorrerà un eccesso di quest'ultimo per fare andare la reazione nel senso contrario.

In soluzione alcoolica (alcool etilico a 95) invece la quantità di fenolo viene ad essere facilmente in preponderanza rispetto alla piccola quantità di acqua, e la reazione procede quindi facilmente da sinistra a destra.

Le due molecole di acqua dell'ipotetico acido di-acquo-molibdico possono essere sostituite da due composti diversi ottenendo degli eterotrisali.

Un fatto che prova come l'acqua sia con tutta probabilità acqua di costituzione, è il comportamento di questi complessi al riscaldamento.

La determinazione dell'acqua è cosa assai difficile, nella massima parte dei casi, essa non viene eliminata se non quando il sale comincia a decomporsi; inoltre i sali del tipo 2 sono assai più stabili di quelli del tipo 1 e questo perchè l'acqua per uscire dal complesso è costretta a spezzarne l'edificio molecolare.

I sali del pirogallolo sono generalmente più stabili di quelli della pirocatechina. Per esempio, mentre i composti del wolframato potassico col pirogallolo si formano con grande facilità e in soluzione non subiscono la benchè minima decomposizione, i corrispondenti composti colla pirocatechina per ebollizione della soluzione acquosa si idrolizzano e per concentrazione della soluzione cristallizzano i caratteristici bronzi al tungsteno di colorazione argentea.

Questo viene così ad essere un nuovo metodo di sintesi di questi composti.

Chimica. — *Sui composti metallorganici dell'alluminio. IV Azione dei cloruri dei radicali acidi*[1]. Nota di P. Leone, presentata dal Corrisp. N. Parravano [2].

I composti metallorganici in genere reagiscono con i cloruri dei radicali acidi formando chetoni ed alcooli terziari; e cioè: una prima molecola di composto organo metallico dà luogo ad un chetone, mentre una seconda reagendo sullo stesso chetone lo trasforma in alcool terziario.

Non sempre è possibile fermarsi al primo prodotto di reazione, del quale in qualche caso non se ne è potuta constatare la presenza e ciò indipendentemente dal rapporto delle sostanze reagenti. È evidente però la unicità di indirizzo in tale comportamento dei cloruri acidi con gli organo composti, unicità d'indirizzo seguita anche, come dimostrerò, dagli organo alluminici; solo che, senza dubbio per un'azione specifica esercitata dagli alogenuri di alluminio, il prodotto finale di reazione è differente.

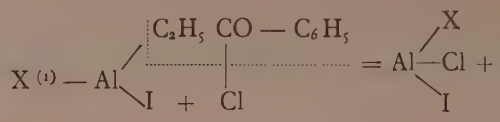
Riferisco nella presente nota i risultati ottenuti facendo agire l'ioduro di alluminio etile sul cloruro di benzoile, riservandomi di portare in seguito con altri esempi maggiore luce sull'argomento.

Dall'azione del cloruro di benzoile in soluzione eterea sull'ioduro di alluminio etile io ho ottenuto piccolissime quantità di propiofenone, e quantità rilevanti di un β-dichetone: l'$\alpha\cdot\alpha$-dibenzoletano, già ottenuto da Abel [3] e da Marshall [4], riconosciuto dal derivato pirazolico cui dà luogo con idrazina.

La reazione è accompagnata da sviluppo di etano, probabilmente dovuto alla decomposizione di un poco di ioduro di alluminio etile per opera dell'acido cloridrico che si libera durante la reazione di condensazione.

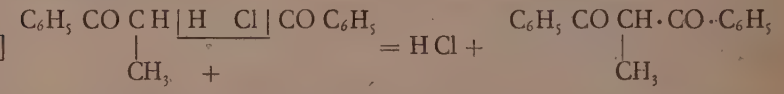
(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.
(2) Presentata nella seduta del 4 aprile 1925.
(3) «Soc.», 79, 1901, 931.
(4) «Soc.», 107, 1915, 518.

Si può facilmente pensare che in un primo tempo la reazione proceda secondo l'indirizzo comune degli organo metallici: e cioè

[I] 

$$C_2H_5\ CO\ C_6H_5\ .$$

In un secondo tempo, una seconda molecola di cloruro di benzoile, reagirebbe per opera dei sali alluminici presenti, sul propiofenone formatosi secondo lo schema:

[II] 

Tale interpretazione spiegherebbe anche l'esistenza di piccole quantità di propiofenone, e lo svolgimento di etano dovuto alla decomposizione di un poco di ioduro di alluminio etile per opera dell'acido cloridrico svolto nella [II].

È interessante notare che, sia che si adoperi un difetto che un eccesso di cloruro acido, la reazione non si ferma al propiofenone, nè va avanti al tribenzoiletano.

In ogni modo sull'attendibilità di tale interpretazione e specialmente su ciò che riguarda la [II], io tornerò in seguito avendo delle esperienze in corso che mi auguro getteranno luce sull'argomento.

Parte sperimentale.

Gr. 38 (una molecola) di ioduro di alluminio etile (ottenuti da gr. 4 di alluminio in granelli piccolissimi e gr. 34 di ioduro etile) diluiti con pochissimo etere, sono stati introdotti in palloncino con refrigerante e tubo a $CaCl_2$ e munito di imbuto a rubinetto. Si è fatto gocciolare gr. 32 (una e $^1/_2$ mol.) di cloruro di benzoile. Si manifesta subito una vivace reazione accompagnata da svolgimento di etano: ogni aggiunta è seguita da leggiero

(1) Indico come X la terza valenza dell'alluminio saturata in alcune molecole dal residuo « C_2H_5 » in altra dal J, poichè come ho dimostrato « Rend. Lincei », [5] – 33 – II – 499, tali composti organo alluminici hanno la costituzione: AlR_2J, $AlRJ_2$. Io, per semplicità, ho trascurato nella [II] detta valenza non influendo la sua esistenza sulla natura della reazione.

riscaldamento a b. m. che completa la reazione stessa. Introdotto tutto il cloruro di benzoile si ha un liquido di colore bruno scuro, si distilla il poco etere, si decompone con acqua e si distilla in corrente di vapore.

Si ha un olio (gr. 12), che lavato con soluzione diluita di Na_2CO_3 e seccato su $CaCl_2$, si distilla frazionatamente. La maggior parte (gr. 8) passa fra 75° e 80° ed è facilmente riconoscibile per l'ioduro di etile (che non si è combinato all'alluminio), il resto passa fra 200° e 210° e fornisce un semicarbazone p. f. 173° (p. f. propiofenonsemicarbazone 173°-175°).

Il residuo rimasto nel pallone trattato con acido cloridrico per sciogliere bene i sali alluminici, si fa bollire e filtra a caldo. Il filtrato abbandona col raffreddarsi squamette bianche abbondantissime di acido benzoico (p. f. 121°).

La parte insolubile rimasta nel filtro si scioglie in etere di petrolio, si fa bollire a lungo con carbone animale, e lasciato cristallizzare abbandona aghetti incolori solubili in etere di petrolio, etere, alcool, acetone; fonde a 84°. (p. f. α·α-dibenzoiletano 82°-84°).

Gr. 0,1886 diedero Gr. 0,5596 di CO_2 e Gr. 0,1028 di H_2O

da cui trovato	C °/₀: 80,8	H °/₀: 6,05
calcolato per $C_6H_{14}O_2$	C °/₀: 80,7	H °/₀: 5,99

Ossidato con miscuglio cromico dà acido benzoico, messo a reagire con idrazina secondo le indicazioni di Abel [1] dà il 3.5 di fenil 4 metilpirazolo (p. f. 223°).

Chimica. — *Comportamento termico degli alluminati di bario idrati* [2]. Nota di G. Malquori presentata dal Corrisp. N. Parravano.

Tra gli alluminati alcalino terrosi sono ben noti soltanto quelli anidri di calcio studiati da Shepherd e Rankin [3]. Sugli altri alluminati anidri e idrati si possiedono solo scarse e contraddittorie notizie, malgrado la notevole importanza di questi composti. È noto infatti, che agli alluminati di calcio spetta una funzione di primo ordine nel fenomeno di presa e indurimento dei materiali cementizi.

In questa nota vengono riferite alcune proprietà dell'alluminato dibaritico pentaidrato quale è stato ottenuto facendo reagire all'ebollizione e in assenza di CO_2, allumina precipitata dal cloruro con la quantità calcolata di soluzione satura di barite. L'allumina passa lentamente in soluzione, e i li-

(1) Loc. cit.

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma; presentato nella seduta del 4 aprile 1925.

(3) «Zeit. f. Anorg. Chem.», *68*, 370, (1910).

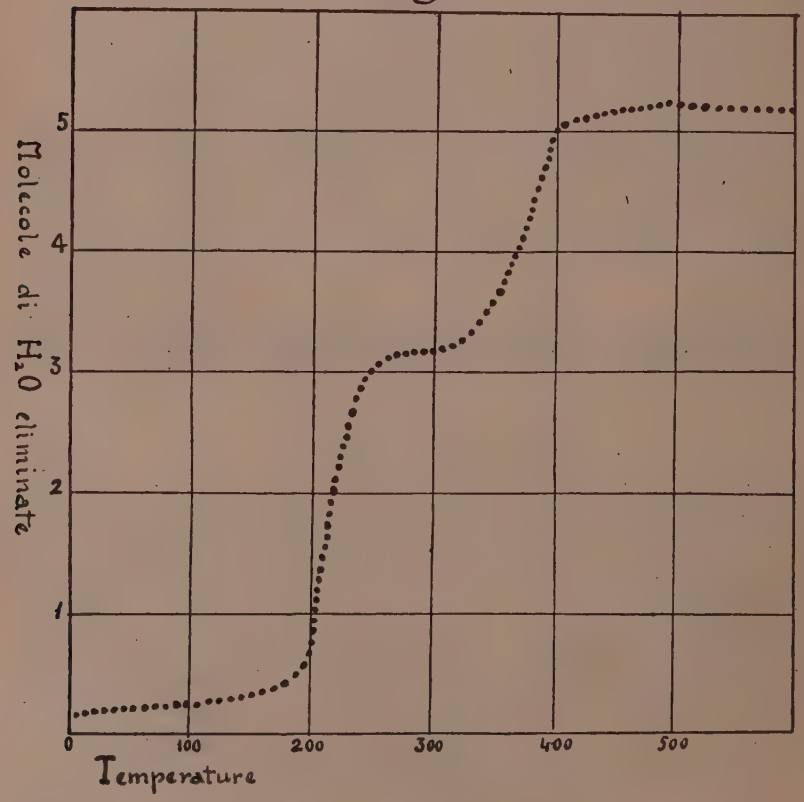
quidi limpidi concentrati per distillazione a pressione ridotta, lasciano depositare cristallini incolori di alluminato dibaritico.

Questi, raccolti e seccati su acido solforico concentrato fino a peso costante, hanno dato all'analisi i seguenti risultati:

	Trovato	*Calcolato per* Al_2O_3 BaO $5H_2O$
Al_2O_3	20,59 %	20,64 %
BaO	61,47 %	61,32 %
perdita all'arroventamento	17,94 %	18,04 %

Di questo sale si è studiato il comportamento al riscaldamento, determinando le perdite di peso che subisce a temperature successivamente cre-

Fig. 1



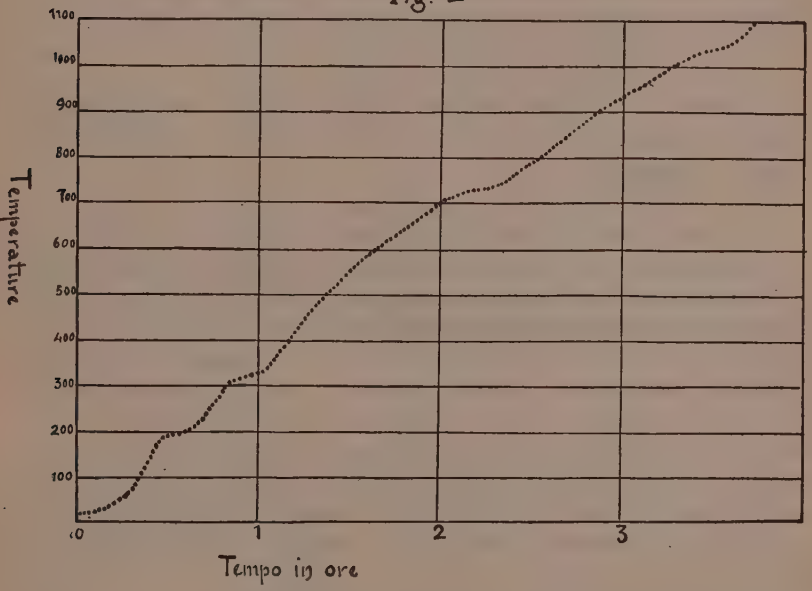
scenti fino a 600°. Per questo 2 grammi di alluminato sono stati scaldati in un fornetto elettrico, mantenendo per ogni esperienza la temperatura

costante per due ore. Il riscaldamento avveniva in corrente d'aria secca e priva di CO_2.

I risultati delle esperienze riportati nel diagramma della fig. 1, mostrano come la disidratazione dell'alluminato dibaritico si compia in due tempi distinti: a 190° esso perde tre molecole di acqua; a 310° le altre due.

Contemporaneamente ho determinato la curva di riscaldamento del sale, scaldandolo in un fornetto elettrico inserito in un circuito insieme con una resistenza a liquido che si disinserisce gradatamente.

Fig. 2



Nella figura 2 è riportata la curva tempo-temperatura. Essa presenta quattro punti caratteristici, dei quali i primi due a 190° e a 310° si riferiscono ai due stadii della disidratazione già messi in evidenza con le precedenti esperienze. Per ispiegare gli altri due gomiti a 725° e a 1040°, che corrispondono a rallentamenti nella velocità di salita della temperatura è stato necessario studiare i prodotti del riscaldamento. Ho potuto così notare come l'alluminato scaldato al di sopra di 725° ceda parte della sua barite ad una soluzione debolmente acetica di acetato ammonico, la quale invece non ha azione sull'alluminato scaldato a temperature interiori; si deve quindi pensare che l'arresto a 725° corrisponda ad una scissione dell'alluminato dibaritico in un prodotto più povero di barite.

L'alluminato scaldato a 1100° cede ancora più facilmente la sua barite alla soluzione acetica di acetato ammonico, il che farebbe supporre una ulte-

riore scissione corrispondentemente all'arresto a 1000°. Quest'ultimo fenomeno concorda con quanto Tammann e Pape [1] hanno riferito circa l'azione a elevata temperatura dell'ossido di bario sull'allumina e sul caolino.

Il prodotto che si ottiene scaldando lungamente a 800° alluminato dibaritico, lisciviato con la soluzione acetica di acetato ammonico, lascia un residuo insolubile nel quale si è trovato che il rapporto $BaO\ Al_2O_3 = 1{,}38$ corrisponde al rapporto $BaO\ Al_2O_3 = 1{,}50$ calcolato per l'alluminato monobaritico.

Lo studio del comportamento termico dell'alluminato $Al_2O_3\ BaO\ 5H_2O$ mette quindi in evidenza: l'esistenza di due idrati distinti e la scissione che subisce l'alluminato dibaritico scaldato al di sopra di 725.

Chimica. — *Alcune proprietà fisico-chimiche delle miscele di acqua ed acetone.* Nota di CARLO SANDONNINI [2]. Presentata dal Corrisp. PARRAVANO.

La diminuzione di solubilità in un dato solvente che subisce una data sostanza per aggiunta di un'altra solubile nello stesso solvente, è stata oggetto di numerosissime ricerche, specialmente per quanto riguarda la solubilità nell'acqua di elettroliti che varia per aggiunta di non elettroliti, ed inversamente quella di non elettroliti che si modifica per aggiunta di elettroliti [3].

Queste variazioni di solubilità vengono attribuite a variazioni della natura del mezzo solvente, ma in che cosa consistano queste non si può affermare in modo generale. Per i casi sopraccennati si ammette che i non elettroliti o i sali disciolti si uniscano a grandi quantità di acqua o come molecole neutre o come ioni, così che resta disponibile una quantità di acqua insufficiente per mantenere disciolta l'altra sostanza. L'aumento della densità dell'acqua nelle soluzioni ed il fenomeno dell'elelettrizione sarebbero in diretta relazione con queste variazioni di solubilità.

Per la diminuzione di solubilità dei non elettroliti nell'acqua causata da un'aggiunta di sali, si è potuto giungere a stabilire la regola che essa dipende soltanto dalla natura del sale e non da quella del non elettrolita, ed anzi Euler e Swemberg [4] conclusero si tratti di una proprietà additiva degl'ioni.

Per portare un contributo alla conoscenza di questo intessante fenomeno, ho intrapreso una serie di determinazioni delle varie proprietà fisico-chimiche

(1) « Zeit. f. Anorg. Chem. », *127*, 43, (1923).

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Padova; presentato nella seduta del 4 aprile 1925.

(3) Vedi specialmente ROTHMUND, *Löslichkeit u. Löslichkeitsbeeiflussung*, p. 138 e segg.; BODLÄNDER, « Z. phys. Chem. », *10*, 782 (1892); SNELL, « Journ. phys. Chem. », 2, 460 (1898); FOOTES a. HOLES, « Journ. Am. Chem. Soc. », *33*-1309 (1911); FRANKFORTER, ibidem, *36*-1104 (1914).

(4) « Z. f. Elektroch. », *23*-192 (1917).

di miscele di due liquidi soli e delle stesse in presenza di un sale solubile in uno od in entrambi i liquidi. Misure di questo genere, sotto diversi punti di vista, non sono molto numerose; e, specialmente per quanto riguarda alcune proprietà, mancano dati per potere trarre qualche delucidazione sul fenomeno in questione.

Come miscele di liquidi ho scelto dapprima quelle di acqua ad alcool e di acqua ed acetone, come quelle che si adattano bene a questo genere di ricerche per la diversa capacità di soluzione dei componenti e per la facilità di ottenerli allo stato di purezza.

Scopo di questa nota è di esporre i risultati di misure di proprietà delle miscele di acqua ed acetone, e precisamente: calore specifico, calore di mescolanza, densità, viscosità e tensione superficiale. Di queste proprietà, a quanto mi consta, erano già state fatte misure per la densità [1] e per la tensione superficiale [2].

Calore specifico. - Le determinazioni per le miscele più ricche in acqua furono eseguite nello speciale calorimetro a riscaldamento elettrico di Pflaunder esattamente tarato. Per la determinazione delle miscele più ricche in acetone, data la loro grande tensione di vapore, si dovette ricorrere al metodo di Marignac, usando uno dei soliti calorimetri ad acqua.

I calori specifici delle miscele sono sempre superiori a quelli calcolati colla regola dei miscugli.

TABELLA I.

Calori specifici delle miscele di acqua ed acetone tra 14° e 20°.

Composizione della miscela Percentuali in peso		Calore specifico	*Osservazioni*
acetone	acqua		
100,00	—	0,5248 (*)	I valori segnati con asterisco furono ottenuti col metodo di Marignac e si debbono riferire ad un calore specifico medio tra 10° e 54°.
94,89	5,11	0,5881 (*)	
90,11	9,89	0,6370 (*)	
85,30	14,70	0,6832 (*)	
80,09	19,91	0,7101 (*)	
70,31	29,69	0,7985	
60,20	39,80	0,8399	
50,22	49,78	0,8764	
39,93	60,07	0,9253	
30,50	69,50	0,9504	
25,20	74,80	0,9662	
20,56	79,64	0,9755	
9,11	90,89	0,9941	
—	100,00	0,9991	

Vedi fig. 1.

(1) MC ELROY, «Journ. Am. Soc.», *16*-618 (1894); HERZ u. KNOCK, «Z. an. Ch.», *45*-269.
(2) MORGAN u. SCARLETT, ibidem, *39*-2278 (1917).

Calori di mescolanza. - Per queste determinazioni si usò un calorimetro ad acqua di capacità piuttosto forte con un dispositivo analogo a quello di solito usato per le determinazioni dei calori di neutralizzazione. Per avere dei confrontabili, l'effetto termico venne poi riferito a cento grammi di miscela. I calori di mescolanza sono relativamente forti, il massimo sviluppo di calore corrisponde alla miscela col 35 per cento in peso di acetone.

TABELLA II.

Calori di mescolanza acqua e acetone a 15°.

(Equiv. in acqua del calorimetro 14.01).

Composizione della miscela Percentuali in peso		Peso totale della miscela gr.	Calore specifico della miscela	Innalzamento di temperatura	Calorie totali sviluppate	Calorie per 100 gr. di miscela
acetone	acqua					
100,00	—	—	—	—	—	—
80,96	19,04	249,0	0,698	2,20°	410,8	164,9
70,09	29,91	304,1	0,795	3,86°	981,3	322,7
59,71	40,29	309,7	0,845	6,15°	1694,1	548,1
50,00	50,00	397,64	0,889	7,38°	2745,8	680,5
44,44	55,60	322,30	0,915	7,58°	2343,0	727,0
40,00	60,00	331,37	0,930	7,66°	2463,8	743,6
35.00	65,00	299,98	0,945	7,75°	2308,0	769,4
33.33	66,67	297,02	0,951	7,70	2319,0	765,0
30,00	70.00	283,49	0,955	7,45°	2122,8	755,5
25,00	75,00	263,65	0,970	6,96°	1878,7	711,2
19,81	81,19	273,00	0,981	6,14	1730,2	632,7
15,20	84,80	286,80	0,985	5,00	1433,1	509,8
10,00	90,00	221,24	0,990	3,74°	871,8	394,5
5,00	95,00	223,5	0,994	2,03°	447,5	200,5
—	100,00	—	—	—	—	—

Vedi figura 2.

Peso specifico. - Il peso specifico venne determinato usando il picnometro di Ostwald, modificato da Minozzi, e portando a volume a 25°.

Anche in questo caso i valori ottenuti per le miscele sono sempre superiori a quelli calcolati colla regola dei miscugli e sono in buon accordo con quelli dati da Mc Elroy. Così questi usando per l'acqua un valore di 0,9972, trovò per l'acetone 0,7863.

Viscosità. – Più che i singoli valori esatti, mi interessava dapprima conoscere l'andamento generale della curva di viscosità e venne pertanto usato uno dei soliti viscosimetri di Ostwald.

Anche in questo caso i valori passano per un massimo che giace circa al 40 per cento di acetone. Jones e Mahin danno per l'acetone puro un valore di 0,00346 [1].

Tensioni superficiali. – Vennero determinate usando un semplice stalagmometro di Traube alla temperatura tra 23° e 27°. La curva che si può costruire coi valori raccolti nella terza tabella è la solita che si ottiene per liquidi simili a quelli in esame. La tensione superficiale dell'acqua diminuisce fortemente per aggiunta di piccole quantità di acetone, mentre quelle dell'acetone aumenta solo lentamente per forti percentuali di acqua. I singoli valori sono leggermente superiori a quelli ottenuti da Morgan e Scarlett, ma l'andamento della curva è perfettamente analogo.

TABELLA III.

Pesi specifici, viscosità, tensioni superficiali di miscele di acqua e acetone a 25°.

Composizione della miscela Percentuali in peso		Peso specifico a 25°	Tempi al viscosimetro a 25°	η	Numero di gocce allo stalagmometro a 25° circa	γ
acetone	acqua					
100	—	0,7875	58″	0,003210	115	25,81
90,14	9,86	0,8159	100	0,005737	114	26,90
80,14	19,86	0,8441	151	0,009960	113	28,9
70,24	29,76	0,8706	220	0,01347	112	29,21
59,49	40,51	0,8951	290	0,01826	110	30,15
49,96	50,04	0,9171	328	0,02110	106	32,5
39,46	60,54	0,9378	330	0,02176	103	34,2
30,11	69,89	0,9558	290	0,01940	94	38,1
20,13	79,87	0,9697	262	0,01786	86	41,4
11,40	88,60	0,9887	179	0,01231	75	49,0
—	100,00	0,9972	127	0,00893	50,8	74,0

Vedi figure 3 e 4.

(1) Vedi tabelle di LANDOLT, 5ª ediz.

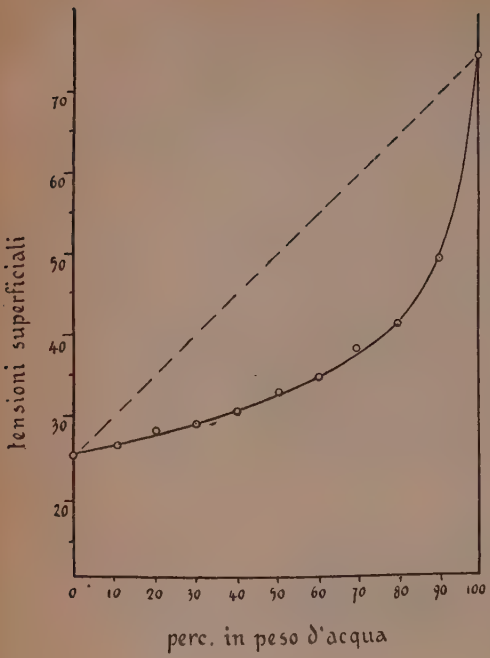


Fig. 1

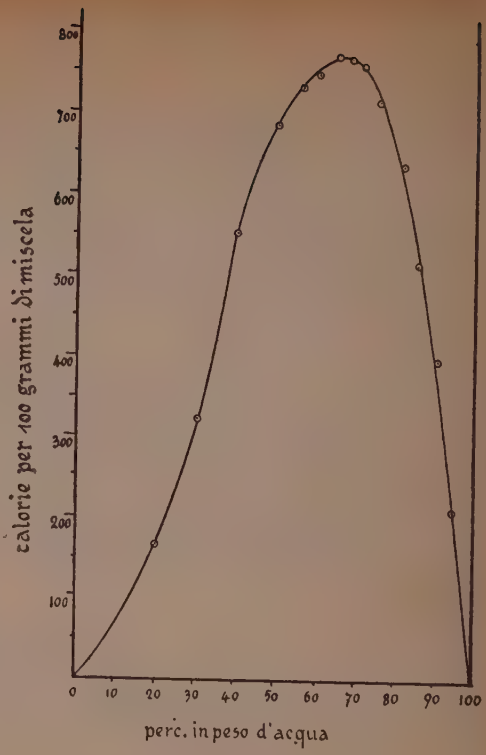


Fig. 2

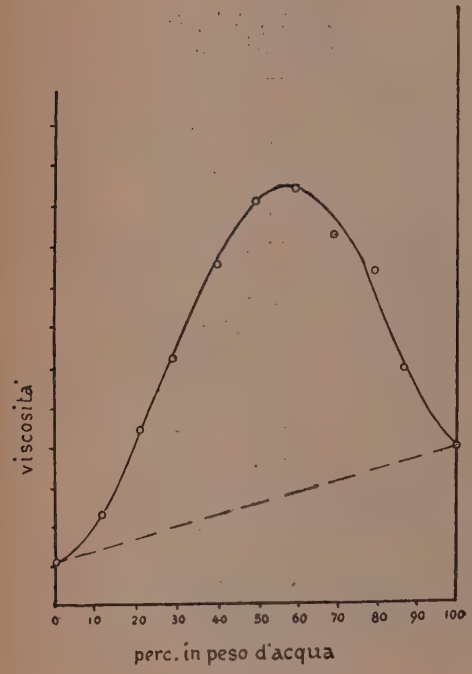


Fig. 3

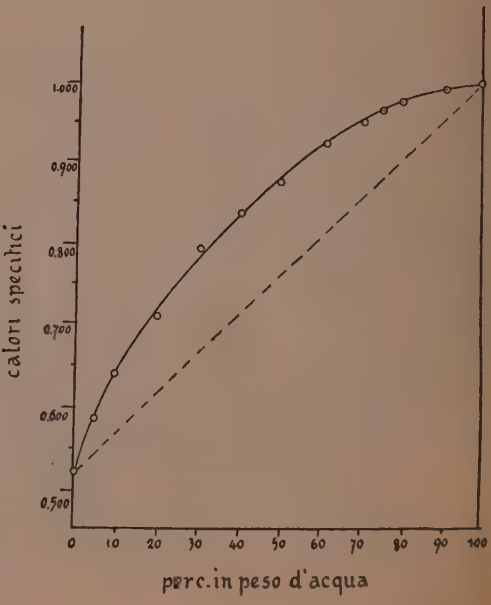


Fig. 4

Dall'esame dei valori ottenuti per le diverse proprietà prese in considerazione, risulta assai probabile l'esistenza di molecole complesse di acqua ed acetone. I massimi che si ottengono per i valori dei calori di mescolanza e delle viscosità, non corrispondono tuttavia ad alcun rapporto stechiometrico. Per i calori di mescolanza infatti il massimo corrisponde ad un rapporto molecolare di 1 mol. di acetone per 6,1 mol. di acqua, e per le viscosità ad un rapporto di 1 mol. di acetone per 4,7 mol. di acqua.

Ho iniziato le determinazioni di calori di soluzione di alcuni sali nelle miscele di acqua e acetone o di acqua e alcool, come quelle che verosimilmente meglio si adattano a portare qualche contributo alla conoscenza dei fenomeni sopracitati.

Biologia. — *Sui fattori fisici immediati che possono concorrere nel determinismo delle migrazioni verticali dei pesci.* Nota del dott. E. Remotti presentata dal Socio Corrisp. S. Baglioni [1].

Uno dei più attraenti e nello stesso tempo dei più oscuri problemi della biologia è ancora, nonostante tutte le ricerche in proposito, quello delle migrazioni dei pesci [2].

Circa la causa determinante di questi spostamenti, i quali assumono per lo più la portata di lunghi viaggi che conducono l'animale in ambienti talora profondamente diversi per le condizioni generali di vita — salsedine, temperatura, pressione, luce — da quelli che costituiscono l'ambiente di partenza, noi dobbiamo considerarci ancora completamente all'oscuro.

Abbandonata la primitiva semplicista spiegazione di un complesso istinto e quella, a prima vista più seducente, di un ricordo filogenetico, le ricerche più moderne ci conducono nel campo dei tropismi [3] e della sensibilità differenziale.

Il bisogno di una più intensa ossigenazione per la elaborazione dei prodotti sessuali sospingerebbe, per es., il salmone dalle profondità atlantiche alle acque superficiali e costiere più ricche di O_2 e di qui, per un impulso continuo, guidato dalla sensibilità differenziale, verso acque via via più aereate, risalendo il corso di quei fiumi che meglio rispondono a tale peculiare esigenza, fino ai più elevati torrenti.

(1) Presentata nella seduta del 4 aprile 1925.

(2) Meech, *The migrations of Fish.*, «Edward Arnold», London, 1916.
Bounhiol, «C. R. Ac. Sc.», t. 152.
Roule, *Les poissons migrateurs, ecc.*, Flammarion, Paris, 1922; *Traité raisonné de la pisciculture, ecc.*, Baillière, 1914; «S. R. Ac. Sc.», t. 158; «C. R. S. Biol.», t. 79
Franz, «Rev. Hydrob.», B. IV, 1911.

(3) Loeb, *Forced, movements, Tropismus, ecc.*, Philadelphia, 1918.

È innegabile che queste concezioni basate anche, in alcuni casi — come per es., quello dei salmonidi e dei mugilidi — su misure precise, riporti il problema delle migrazioni nel campo della osservazione diretta e della ricerca sperimentale. (Mazzarelli) [1].

Certo se dati elementi fisici devono ritenersi come i fattori che guidano l'animale alla ricerca del nuovo ambiente, questo implica spesso, come più sopra osservavo, così profondi cambiamenti nelle condizioni generali di vita colle quali l'organismo deve venire a trovarsi in un nuovo equilibrio, da non potersi spiegare che con modificazioni biologiche profonde nello stato generale di esso.

Lo studio più completo delle modificazioni che le varie fasi del ciclo vitale devono, atraverso i fenomeni del metabolismo cellulare, apportare nell'ambiente interno dell'animale — creando, con necessità nuove, nuovi stimoli — potranno gettare una luce sulle cause ultime che determinano l'insorgere di questi atti migratori [2].

Ma una condizione che, ai fini della presente nota, mi preme sopra tutto mettere in rilievo, è che in tali spostamenti, da quanto risulta dalle ricerche moderne, un elemento fondamentale è rappresentato dalle migrazioni verticali.

Così si spiegherebbe la comparsa dei banchi delle aringhe che risalgono dalle profondità per avvicinarsi alle coste ove compiono la funzione riproduttiva, così le fasi diverse della comparsa dei tonni lungo i paesi della riviera mediterranea [3].

Il problema del determinismo di tali migrazioni verticali viene ad essere, quindi, in istretto rapporto col problema generale delle migrazioni, e ad innestarsi direttamente con esso. Ma tali migrazioni verticali devono, in fondo, ricondursi a spostamenti di livello ampi e durevoli, nel meccanismo della loro azione dovrà evidentemente intervenire, con variazioni armoniche del proprio contenuto gassoso, l'organo che del livello è il tipico regolatore: la vescica natatoria. La partecipazione di questa nel fenomeno delle migrazioni la possiamo logicamente dedurre da quanto è noto sul valore funzionale dell'organo.

Le ricerche del Baglioni [4] hanno messo in luce, come condizione caratteristica del suo funzionamento, la presenza di un dato valore della tensione delle pareti e, quindi, di un corrispondente volume. Ogni deviazione da

(1) «Riv. Pesca Idrob.», 1917.
«Atti Comm. consultiva per la pesca», 1913.
«Istituto d'Incoraggiamento di Napoli», 1922.

(2) Brunelli, «Nuovi Annali Min. Agricoltura», Anno I.

(3) Le Danois et Heldt, «Office Scient. Tecnique des Pêches maritimes», Paris, Nota n. 36.
Issel, *Biologia marina*, Hoepli, Milano, 1918, cap. XVII.

(4) Memoria della Società dei XL, 1916.

questa tensione e da questo volume provoca quei movimenti locomotori che riconducono il pesce in quello strato dove tensione e volume tornano al valore normale. La biologia degli spostamenti verticali sarà, quindi, imperniata sulla relazione:

$$\text{Volume vescica} \rightarrowtail \text{Costante} \qquad [1]$$

relazione vera per ogni momento della vita dell'individuo, pur evolvendosi coll'animale.

Finchè la massa (1) del contenuto gassoso rimane invariata, finchè sussiste cioè la relazione:

$$A = S$$

la costanza del volume è evidentemente legata alla permanenza entro quel dato livello di acqua che assicura quel valore costante P della pressione esterna al quale corrispondono la tensione e il volume V normale dell'organo. Ma, ove la massa gassosa venga per un qualsiasi processo a variare, ove cioè si abbia

$$A \neq S$$

le condizioni saranno evidentemente turbate.

Un aumento della produzione del contenuto gassoso, ossia

$$S > A$$

inducendo alla pressione P del livello acqueo normale un nuovo volume

$$V' > V$$

provocherà, attraverso il correlativo aumento della tensione delle pareti della vescica, un riflesso d'immersione, sì da ricondurre, coll'incremento di P

$$V' = V$$

viceversa,

$$A > S$$

provocherebbe, sempre alla pressione P, contrazione di volume e di qui, per lo stimolo della minor tensione delle pareti dell'organo, un riflesso ascensionale tale da diminuire la pressione di quanto è necessario per ripristinare V.

(1) La massa M è uguale, com'è ovvio, alla somma algebrica degli effetti dell'assorbimento A e della secrezione S.

La relazione fondamentale [1] sarà dunque nel caso di

$$A \neq S$$

mantenuta solo a prezzo di far variare in modo adeguato il livello di equilibrio dell'animale.

Poichè ora le migrazioni verticali rappresentano equilibrio a nuovi livelli d'acqua, è quindi evidente che dovranno essere accompagnate da corrispondenti variazioni del quantitativo gassoso attribuibile a uno spostato equilibrio tra i processi secretori e quelli di assorbimento.

Ma queste variazioni della massa sono semplice conseguenza passiva dello spostamento di livello oppure possono avere qualche importanza nel determinismo delle migrazioni verticali?

Ricerche precedenti (1) hanno dimostrato, com'è noto, tutta l'importanza della variazione della massa, come meccanismo idrostatico, tutte le volte che le cause di anomala tensione della vescica perdurano a lungo — per es., trasporto violento dell'individuo in istrati lontani dalla dimora abituale, ecc. — Saremmo qui di fronte a un vero e proprio meccanismo di difesa.

Ma tale meccanismo sembra non esaurire tutti i processi coinvolti nella secrezione gassosa.

L'entità dei processi di secrezione e di assorbimento sembrano, infatti, in relazione con le condizioni fisiologiche dell'individuo.

Precedenti mie ricerche (2) tendono a mettere in evidenza questo rapporto per quanto si riferisce ai fenomeni della maturazione sessuale, per i quali le glandole della vescica sembrerebbero rientrare nella categoria delle glandole « reattive » sessuali.

Non è quindi inverosimile ammettere che, per tale rapporto, il punto di equilibrio tra i due fenomeni antagonisti, possa variare con le diverse fasi della vita dell'animale determinando, con relative modificazioni della massa gasosa, quegli spostamenti verticali con tali periodi direttamente connessi.

Le variazioni, quindi, della vescica non sarebbero in tal caso soltanto un fenomeno passivo o concomitante colle migrazioni e conseguenza di esso, come necessario adattamento idrostatico alle nuove condizioni di livello da queste create, ma potrebbero esse stesse — attivamente prodotte dal gioco delle correlazioni fisiologiche — essere il meccanismo immediato determinante, al momento opportuno, lo spostamento.

Con ciò non si entra in merito alla questione della causa prima delle migrazioni, la quale potrà forse scaturire solamente da una analisi minuta del mezzo interno.

(1) Baglioni, op. cit.

(2) « Rassegna studi sessuali e di Eugenica », Anno IV, n. 6, 1924.

Ma questo, che rappresenterebbe nella storia della specie il fine ultimo delle migrazioni, per uno di quei mirabili adattamenti, che costituiscono un servizio reso all'organismo per la via più breve, sarebbe raggiunto attraverso la solidarietà tra il ricambio gasoso della vescica e le condizioni fisiologiche generali che avrebbero, per così dire, asservito alle proprie esigenze il funzionamento dell'organo più tipicamente regolatore del livello.

Per tale solidarietà a quello che potremmo chiamare « volontà della specie » nel raggiungere il nuovo ambiente rispondente alle esigenze nuove, si sarebbe sostituito, al momento opportuno, il giuoco di un esatto meccanismo idrostatico.

Non mancano, del resto, anche senza uscire dalla fisiologia della vescica gasosa, esempi di un tal accordo tra il suo ricambio gasoso ed i bisogni fisiologici dell'individuo. Per esempio Hall [1] ha determinato la proporzione di ioni H. nel tessuto glandolare della vescica in forme normali, in forme a cui era stata sottratta una certa quantità di gas dalla vescica ed in forme sottoposte ad elevata pressione per parecchie ore: trova, in queste condizioni anormali, aumento di acidità nelle cellule epiteliali da cui può derivare una più completa dissociazione dell'ossiemoglobina e maggior quantità di ossigeno alle glandule.

Recentemente alcuni autori americani (Harden e Taylor) [2] hanno introdotto il concetto di variazioni di peso specifico connesse con variazioni del contenuto in grasso dell'animale al momento della migrazione.

Sarebbe così l'aumento del grasso che sospingerebbe il salmone dalle profondità agli strati superficiali e alle acque dolci dove peraltro una diminuzione di peso specifico dell'animale sarebbe resa necessaria anche dalla minor densità del nuovo ambiente fluviale.

Questi autori introducono anche il concetto di una partecipazione della vescica gasosa; senonchè essi sembrano non tener presente il meccanismo funzionale dell'organo quale le ricerche italiane hanno potuto mettere in rilievo e non riescono, quindi, che a darne una visione incompleta.

In secondo luogo le variazioni della vescica entrerebbero in gioco accompagnando quelle variazioni della percentuale di grasso nei tessuti che sarebbero la causa prima delle variazioni di densità dell'animale e quindi dei suoi spostamenti verticali.

Lo stesso dicasi a proposito delle osservazioni di Hall. Anche volendo accettare come fisiologici i dati riguardanti la parziale utilizzazione dell'ossigeno della vescica nei momenti di estrema necessità, si perviene egualmente alle nostre deduzioni. Nota infatti il Roule come dev'essere sopratutto un intensificato bisogno di ossigeno per l'attivato metabolismo che accompagna la mobilizzazione delle riserve muscolari e i processi della maturazione

(1) « Biol. Bull. », 1924.
(2) « Bureau of Fisheries », Washington, 1921.

sessuale, quello che sospinge il salmone dagli strati profondi verso le acque superficiali e costiere. Se ora il grande bisogno di ossigeno si facesse risentire anche sulla vescica, o nel senso di Hall, o rallentando i processi secretivi, si stabilirebbe nuovamente la relazione

$$A > S$$

onde il riflesso locomotorio di ascesa.

Da quanto abbiamo detto fin' ora noi vediamo che, mentre da un lato la funzione sensitiva della vescica assicura, attraverso i riflessi locomotori, la permanenza dell' animale nello strato di equilibrio biologicamente più adatto, questa stessa funzione potrebbe d'altro lato, quando intervengono modificazioni nell'attività secretoria od assorbente, cioè, quando l'equilibrio si sposta alla ricerca di nuove condizioni ambientali, divenire la causa di spostamenti verticali. E poichè tali modificazioni possono essere in relazione con condizioni fisiologiche particolari, gli spostamenti verticali verrebbero a trovarsi con queste connesse e a coincidere, per quella mirabile armonia funzionale che domina tutta l' organizzazione degli esseri vivi, con la migliore esplicazione delle funzioni stesse.

Fisiologia. — *Sopra alcuni particolari della azione del cloruro di sodio sui muscoli di rana.* Nota del dott. ENRICO SERENI, presentata dal Socio G. FANO [1].

In alcune ricerche d' imminente pubblicazione, eseguite presso il laboratorio di Fisiologia dell'University College di Londra, ho esaminato l'azione esercitata dai diversi sali contenuti nel liquido di Ringer sulla produzione di calore nel muscolo sartorio di rana, durante tetani isometrici di durata brevissima.

Fra gli altri risultati di quelle ricerche, ho potuto dimostrare come nella soluzione isotonica di cloruro di sodio si abbia spesso un notevole o notevolissimo aumento della produzione di calore: aumento che è di solito (ma non sempre) accompagnato da una più o meno evidente contrattura residuale.

In seguito a questi risultati, mi è sembrato di poter affermare:

a) che in soluzione isotonica di NaCl il muscolo è meno efficiente che in liquido di Ringer;

b) che gli aumenti più notevoli della produzione di calore sono in rapporto con l'esistenza della contrattura residuale (ed infatti i massimi aumenti si notano sempre in casi con evidente prolungata contrattura).

(1) Presentata nella seduta del 4 aprile 1925.

Il prof. I. N. Langley, venuto a conoscenza dei miei risultati e delle mie conclusioni, volle gentilmente obiettarmi che l'aumento della produzione di calore poteva essere dovuto alle contrazioni fibrillari che la soluzione fisiologica di cloruro di sodio provoca nel muscolo. Nelle mie esperienze si poteva sì escludere che si fossero avute contrazioni spontanee; oltre che per i risultati grafici, anche per la stabilità dello zero del galvanometro nei periodi fra i diversi stimoli: ma il prof. Langley mi fece notare come, anche dopo che siano cessate o quando manchino le contrazioni spontanee, uno stimolo può bastare a ridestarle per un poco.

Vero è che mai nei miei esperimenti si era avuta traccia di queste contrazioni fibrillari; ma trattandosi di scosse deboli si poteva supporre che fossero state insufficienti a produrre un effetto meccanico: mentre d'altra parte, essendo il recipiente contenente il muscolo affondato in un tubo di Dewar, non era possibile l'ispezione diretta dei muscoli.

Per rispondere a queste obiezioni ho eseguito recentemente (febbraio 1925) una serie di circa venticinque esperimenti, tutti su rana esculenta, su animali tenuti in laboratorio da due mesi circa. Ho cercato di mantenermi in condizioni quanto più possibile simili a quelle dei miei esperimenti londinesi: e per i particolari rimando alla descrizione di quelli. Basterà qui ricordare pochi punti di maggiore importanza.

Isolavo i due sartorii di una rana, lasciandoli attaccati per l'estremità pelvica al bacino, che fissavo con una pinza di ebanite: l'estremità distale di uno dei muscoli era legata ad un elettrodo di platino ad 8, che si continuava poi con un filo sospensore e si attaccava ad una leva isometrica. L'estremità distale dell'altro muscolo era pure essa legata ad un elettrodo; ma questo non era fissato ad alcuna leva, ed il muscolo non era teso, ma completamente libero. L'altro elettrodo, comune ai due muscoli, era attaccato alla estremità pelvica. In questo modo, mentre per il muscolo connesso alla leva isometrica si verificavano le stesse identiche condizioni dei miei precedenti esperimenti, l'altro muscolo si trovava nelle condizioni nelle quali era più facile constatare l'insorgere di eventuali contrazioni fibrillari.

Si poteva pensare che lo shellack che ricopre le termopile e il quale, come è noto, non è completamente indifferente per il muscolo, potesse avere qualche azione nel diminuire o impedire le contrazioni fibrillari da cloruro di sodio: e perciò eseguii metà circa degli esperimenti su muscoli montati sulla termopila. Nessuna differenza potei riscontrare fra i muscoli dei due gruppi.

I muscoli erano immersi in un tubo con circa 200 cm.³ di liquido e si potevano facilmente osservare con l'occhio nudo o con la lente.

La temperatura del laboratorio durante il periodo degli esperimenti, variò da 14° a 15° C.

La durata degli stimoli tetanici ($^1/_{10}''$) era determinata con un apparecchio del tipo del « rotating contact-breaker » di Keith Lucas.

Appena isolati e montati, i muscoli, immersi in Ringer ossigenato, erano sottoposti ad alcuni eccitamenti preliminari, per ricercare gli stimoli più adatti: ed in base a questo esame, sceglievo i sei stimoli, da uno appena sufficiente a uno sopramassimale, che usavo poi per tutta la durata dell'esperimento. Dopo 20′-25′ di riposo, davo inizio all'esperimento vero e proprio. Cominciavo con la serie dei sei stimoli (di solito dal più forte al più debole: ma talvolta anche viceversa): davo quindi tre eccitamenti uguali con uno stimolo massimale, quindi altri tre, anche eguali, con uno stimolo sopramassimale. Fra due eccitamenti intercedeva sempre un intervallo di 3′. Terminata così la serie, toglievo il Ringer e lo sostituivo con una miscela di 50 % Ringer-50 % soluzione 0.7 % di NaCl. Dopo 15′ di attesa, davo inizio ad una nuova serie: dopo la quale, cambiavo di nuovo il liquido, sostituendolo con una miscela di 25 % Ringer-75 % NaCl 0.7 %. Con lo stesso ritmo procedevo poi alla sostituzione con NaCl 0.7 %, dopo il quale le sostituzioni dei liquidi avvenivano nell'ordine inverso, fino a giungere di nuovo al liquido di Ringer.

In queste condizioni sperimentali, non mi riuscì mai, in alcuno dei venticinque esperimenti, di sorprendere delle contrazioni spontanee del muscolo disteso e connesso alla leva.

Quanto al muscolo libero, spesso, ma non sempre, immediatamente dopo la sostituzione della soluzione di NaCl 0.7 % alla miscela di 75 % NaCl 0.7 %-25 % Ringer, potei osservare un breve periodo di contrazioni: che cessavano però assai rapidamente (dopo circa 5′) ed in ogni modo prima sempre dell'inizio della serie degli stimoli (che cominciava, come si è detto sopra, dopo 15′ dalla sostituzione). Neppure potei osservare un riprendere delle contrazioni dopo gli stimoli, salvo in due esperimenti, nei quali si ebbero tre o quattro scosse dopo lo stimolo più forte o i due stimoli più forti della serie. In uno di questi due muscoli vi fu un breve periodo di contrazioni anche dopo la sostituzione della miscela 75 % NaCl 0.7 %-25 % Ringer alla miscela 50 % Ringer-50 % NaCl 0.7 %.

Appare da questi risultati come, nelle condizioni sperimentali delle mie ricerche, le contrazioni fibrillari spontanee o provocate mancano o sono una eccezione.

È noto che la comparsa, la durata, la intensità di queste contrazioni sono soggette a variazioni assai notevoli, ed il determinismo delle quali non è ancora conosciuto in ogni particolare.

A questa conoscenza portano un contributo queste ricerche: dimostrando come, fra l'altro, anche una serie prolungata di stimoli accompagnata ad un cambiamento graduale delle soluzioni, sia fra le condizioni che impediscono la comparsa delle contrazioni spontanee, o le riducono al minimo.

Per quello che riguarda le mie ricerche sulla termogenesi nel muscolo, mi sembra che questi risultati possano servire a confermare come l'aumento della produzione di calore nei muscoli immersi in NaCl 0.7 % non è do-

vuto alle contrazioni spontanee succedentisi agli stimoli, ma a qualche più profonda alterazione dei processi dell'attività muscolare.

Il fatto poi che nelle mie precedenti esperienze non avevo mai notato il breve periodo di contrazioni spontanee, dopo la sostituzione delle soluzione 0.7 % NaCl, è da attribuirsi al metodo seguìto. Le contrazioni sono infatti, come si è visto, troppo deboli per essere registrate graficamente; nè, d'altra parte, poteva essere registrata la produzione di calore che si accompagnava ad esse, dato che la termopila veniva inserita nel circuito galvanometrico soltanto dopo la loro cessazione (intorno al 15° minuto dalla sostituzione del liquido, mentre le contrazioni cessavano intorno al 5° minuto).

PERSONALE ACCADEMICO

Commemorazione del Socio straniero prof. Hugo von Seeliger, letta dal Socio Corr. Giuseppe Armellini [1].

Due anni or sono, il 28 maggio 1922, un gran numero di antichi allievi, astronomi e professori, si riunivano a Monaco, per festeggiare il giubileo dottorale del maestro venerato, Hugo von Seeliger. E, come ci narra un biografo, gli occhi del maestro brillavano di gioia nel rivedersi vicini quei cari e vecchi allievi a cui aveva insegnato dalla cattedra di Monaco, e con i quali aveva passato tante ore sotto le grandi cupole dell'Osservatorio da lui diretto.

E quel giorno il Seeliger, benchè settuagenario, era nel pieno vigore delle forze fisiche e intellettuali; e colleghi, allievi ed amici gli presagivano un periodo ancor lungo di feconda attività scientifica. Purtroppo auguri e presagi dovevano rimaner vani; anzi da allora cominciò a declinare la salute del Maestro; e, pochi mesi or sono, il nostro Presidente ci dava tristemente la notizia della sua morte.

Ma, morendo, egli lascia un'opera scientifica, che abbraccia, possiamo dire tutta l'Astronomia; dall'Astrofisica alla teoria dell'orbite; dal calcolo delle perturbazioni alla statistica stellare; un'opera che certo dovrà sopravvivere, ed il cui ricordo verrà a maggiormente onorare la grande figura del Consocio scomparso.

*
* *

Come accennavo poco fa, Seeliger era nato nella Slesia, a Biala, il 23 settembre 1849, da una famiglia di agiata condizione; e come spesso è avvenuto nei grandi ingegni, aveva manifestato fin da fanciullo una precoce passione per l'Astronomia; passione che andò naturalmente crescendo col tempo.

(1) Letta nella seduta del 4 aprile 1925.

A 23 anni, ottenuto il dottorato nell'Università di Heidelberg, prese parte alle misure geodetiche del grado. Nominato poi assistente all'Osservatorio di Bonn, partecipò, nel 1874 alla spedizione per le osservazioni del passaggio di Venere, e venne quindi abilitato all'insegnamento dell'Astronomia come docente privato.

Nel 1881 lo troviamo incaricato della Direzione dell'Osservatorio Granducale di Gotha; e l'anno seguente, il trentatreesimo della sua vita, viene nominato direttore dell'Osservatorio Astronomico di Monaco e Professore di Astronomia in quella Università.

Ed a Monaco, nonostante gli inviti che gli giunsero da Praga, da Strasburgo, da Potsdam e perfino da Vienna, egli rimase per tutto il resto della sua vita, interamente dedicato all'insegnamento, agli studi ed alle osservazioni astronomiche.

Volendo riassumere più sinteticamente che ci sarà possibile la sua vastissima attività scientifica, che si estende a più di un quarantennio, postiamo dire in linea di massima, che essa comincia con la meccanica celeste, prosegue con l'astrofisica e termina con la statistica stellare.

Già nella sua tesi di laurea, Seeliger si affermava con un profondo esame critico dei metodi per la determinazione delle orbite delle stelle doppie, aggiungendovene uno da lui trovato; e, poco dopo, eseguiva il calcolo delle grandi perturbazioni della cometa scoperta da Tempel il 3 aprile 1867 in Marsiglia (1867, II), cometa ritrovata poi nel 1873 da Stefan, e di nuovo nel 1879 dal Tempel stesso.

Ma questi due lavori veramente notevoli, specie per un giovane di 24 anni, vennero presto seguiti da due altri assai più rilevanti; cioè dallo studio del sistema della ζ del Cancro e da una teoria del moto del perielio di Mercurio; e di essi passiamo ora a parlare.

Come è ben noto, il gruppo della ζ del Cancro è composto di tre stelle, di cui due, A e B, estremamente vicine, ruotano l'una intorno all'altra in circa sessanta anni; mentre la terza C, assai più distante, si muove intorno al gruppo centrale in circa sette secoli.

Questo sistema che ci offre un bell'esempio del problema dei tre corpi, attrasse l'attenzione del giovane Seeliger, il quale vi dedicò una serie di note, pubblicate nei Rendiconti dell'Accademia di Vienna dal 1881 al 1894.

Il Seeliger partì dallo studio delle perturbazioni dal lato puramente cinematico, servendosi di tutte le osservazioni di cui poteva disporre, cioè dal 1826 fino ai suoi giorni; e ne dedusse che l'orbita di C è, con grande approssimazione un cerchio, avente per centro il centro di massa di A e B; ma che quest'orbita è soggetta a perturbazioni periodiche, aventi un periodo di circa 17 anni. Passando poi allo studio dinamico, egli dimostrò come queste perturbazioni non siano conciliabili col semplice problema dei tre corpi, e ne concluse che si deve necessariamente ammettere l'esistenza di un quarto astro D, oscuro, che ruoti intorno a C in 17 anni appunto.

Questa conclusione, vivacemente combattuta dal Burnham nella sua nota « Invisible double stars » fu oggetto di aspre critiche, data l'alta autorità dell'oppositore americano. Ma ormai, la grande maggioranza degli astronomi e lo stesso Aitken, presidente per il Comitato delle stelle doppie, concordano con le conclusioni del Seeliger.

Meno viva certamente è la spiegazione del Seeliger sul moto del perielio di Mercurio, benchè presenti, rispetto ad altre, il vantaggio di potersi conciliare con la teoria di Einstein.

In sostanza il Seeliger suppone che la luce zodiacale sia dovuta ad uno sciame di materia cosmica, che circonda il Sole in forma di ellissoide rotondo, molto schiacciato, col piano equatoriale situato presso a poco sul piano dell'Eclittica. Mostra quindi col calcolo come la densità dello sciame può farsi variare in funzione della distanza dal Sole, in modo tale da spiegare perfettamente le perturbazioni del perielio di Mercurio, senza influire sensibilmente sopra Venere o sulla Terra.

Non è qui il caso di discutere questa spiegazione. Possiamo dire soltanto che è ormai ben noto come l'accesso tra osservazioni e teoria, nel moto del perielio di Mercurio, pure oscillando tra i quaranta secondi per secolo, non sia ancora esattamente definito. È anzi possibile che un nuovo esame dei passaggi di Mercurio sul Sole, od un sistema di pesi differenti attribuiti alle osservazioni meridiane che servirono di base al Newcomb, possano mostrare un piccolo divario tra la teoria di Relatività e le osservazioni astronomiche; divario che potrebbe essere spiegato con l'ipotesi del Seeliger. Sembra anzi che questa fosse l'opinione del nostro Consocio negli ultimi anni della sua vita; quando diceva agli amici che la sua ipotesi era perfettamente compatibile con la teoria di Relatività e che l'avvenire poteva mostrar vere l'una e l'altra insieme.

La brevità del tempo concessomi, mi obbliga a soffermarmi soltanto sui lavori principali. Mi limito quindi a nominare semplicemente i suoi studi su altri campi della meccanica celeste, quali la riduzione degli integrali ellittici, che compaiono nel metodo di Gauss per il calcolo delle perturbazioni secolari, lo studio del determinante secolare e delle radici della equazione che vi si connette, ecc.; e passo senz'altro al secondo campo di attività del Consocio scomparso: la fotometria astronomica.

*
* *

Il risultato forse più notevole che egli abbia ottenuto in questo campo è la sostituzione della vecchia legge di Lambert con una nuova legge che da lui prende il nome e che domina, possiamo dire, la fotometria planetaria moderna. Da essa dunque prenderemo le mosse.

Come è notissimo, Lambert aveva ammesso che la quantità di luce emanata da un elemento superficiale di un pianeta in una direzione qual-

siasi, è proporzionale al coseno dell'angolo di emanazione e cioè dell'angolo che la direzione stessa forma con la normale all'elemento. Questa legge semplicissima, fondata sul fatto che una sfera di metallo incandescente, vista da lontano, appare come un disco pressochè uniformemente luminoso, aveva dominato per un secolo la vecchia astronomia. Zollner aveva mostrato, è vero, con ricerche eseguite sopra la variazione d'intensità luminosa della Luna nelle varie fasi, che la curva di luce così trovata era in grave disaccordo con quella teorica data dalla legge di Lambert. Anche Marte aveva mostrato un analogo disaccordo; mentre invece — e la cosa parve allora stranissima — Venere sembrava conciliarsi completamente con la legge Lambertiana.

Seeliger mosse dal principio che, parte almeno della luce diffusa da un corpo illuminato da una sorgente esterna, poteva provenire da elementi situati immediatamente sotto la superficie, e doveva quindi subire un'estinzione — secondo il geniale pensiero del Lommel — che è funzione dell'angolo di emanazione. Ridusse in formole questa teoria e la corroborò con numerosissime esperienze fatte su materiale terrestre, riuscendo così ad una legge che è molto prossima alla legge di Lambert, nel caso di pianeti con atmosfera, mentre se ne discosta notevolmente nel caso opposto. In tal modo fu finalmente spiegato perchè dei tre corpi maggiormente osservati, la Luna, Marte e Venere, soltanto Venere seguisse la legge di Lambert.

Una conseguenza importante di questa teoria del Seeliger fu di aver mostrato che l'antica definizione che gli astronomi davano dell'*albedine* era assolutamente inesatta. Come è noto infatti, per albedine si intendeva il rapporto tra la quantità di luce ricevuta da un elemento superficiale e quella diffusa dall'elemento stesso in tutte le direzioni. Ora, ammettendo la legge di Lambert, questo rapporto era indipendente dall'angolo d'incidenza; mentre avveniva il contrario con la nuova legge di Seeliger rendendo così la vecchia definizione di albedine presso che illusoria.

Appariva quindi la necessità di approfondire il concetto di albedine, ciò che il Seeliger fece per il caso di pianeti sferici. E la sua nuova definizione, semplificata poi dal Russel ammettendo che il Sole si trovi a distanza infinita, fa dipendere l'albedine soltanto dalla natura fisica del pianeta e serve ora di base alla fotometria planetaria moderna.

Il timore di abusare della pazienza dei Consoci mi spinge a sintetizzare altri minori lavori nel campo fotometrico. Così mi limiterò soltanto a nominare le ricerche del Seeliger sopra la teoria delle fasi lunari, quelle sopra l'assorbimento della luce nell'atmosfera terrestre e nell'atmosfera solare: e gli studi sopra l'illuminazione dell'anello di Saturno, vero gioiello di semplicità ed eleganza. E mi limiterò pure ad accennare la sua spiegazione delle stelle nuove, che egli immagina prodotte dal riscaldamento che subisce un astro quando il suo movimento lo porta ad attraversare una regione dello spazio ripiena di materia cosmica; ipotesi questa che deve essere riguardata

come una delle più probabili, e che ci spiega in modo semplicissimo perchè le *Novae* appaiono di regola nelle regioni galattiche o nell'interno delle Nebulose Spirali.

E con questo chiudo senza altro l'argomento fotometrico per passare al terzo campo in cui maggiormente rifulge l'opera del Seeliger: lo studio della distribuzione delle stelle nello spazio.

*
* *

Tutti sanno che, fino alla fine del secolo XVIII, l'Astronomia si era occupata esclusivamente del sistema planetario. Delle stelle si sapeva soltanto che erano immensamente lontane; ed anzi tutti i tentativi fatti per determinarne la distanza erano miseramente falliti.

Tale era lo stato della nostra scienza quando uno dei maggiori geni che l'Umanità abbia avuto, Guglielmo Herschel, creò d'un colpo l'Astronomia Siderale e — come ben dice la lapide posta in suo onore — aprì alla Scienza le porte del cielo: *Coeli perrupit claustra.*

Herschel pose a base delle sue ricerche sopra la forma dell'Universo l'ipotesi che le stelle fossero intrinsecamente di eguale luminosità e che la densità stellare fosse costante in tutta l'estensione dell'Universo siderale.

Ma queste ipotesi, necessarie naturalmente per un primo tentativo, dovevano essere riputate valide soltanto con grossolana approssimazione.

Ed infatti, non molto dopo la morte di Herschel, il problema fu nuovamente ripreso da due grandi astronomi: Struve e Schiaparelli,

Il primo cercò di togliere l'ipotesi della densità stellare costante, ammettendo invece che questa variasse in funzione della sola distanza dal piano galattico; o, in altre parole, che le superfici di uguale densità stellare fossero dei piani paralleli alla Galassia. Quanto alla luminosità assoluta delle stelle, Struve la suppose uguale per tutte.

Schiaparelli prese invece in esame il problema da un punto di vista opposto. Egli immagina che lo splendore assoluto vari da stella a stella, e precisamente che la percentuale N delle stelle aventi un certo splendore assoluto i, venga data da una funzione di distribuzione: $N = N(i)$.

Con ragionamenti semplici quanto eleganti egli arriva quindi al risultato importantissimo che, qualunque sia questa funzione di distribuzione, non è possibile rappresentare i risultati dell'osservazione qualora si ammetta la densità stellare costante; ed anzi egli dimostra che questa impossibilità non può essere tolta nemmeno ricorrendo all'ipotesi dell'estinzione della luce nello spazio.

Tale era lo stato delle nostre cognizioni sull'Universo sidereo, quando il Seeliger prese ad occuparsi del problema, impiegandovi le risorse dell'Analisi Matematica moderna, e, collegando così rigorosamente le incognite ai dati delle osservazioni.

Per bene intendere la sua teoria, ricordiamo che le osservazioni fotometriche ci danno il numero delle stelle per ogni grandezza visuale apparente, e quindi la funzione di distribuzione secondo le luminosità apparenti. D'altra parte, il movimento del Sole nello spazio, ci fa conoscere, non già la distanza o la parallasse di una singola stella, ma la distanza media d'intere classi di stelle; o, più precisamente, ci fa nota la legge di distribuzione delle parallassi stellari, secondo le grandezze visuali apparenti. In totale quindi, — escludendo le velocità radiali, determinate dalle osservazioni spettroscopiche e di cui il Seeliger non fece uso in un primo momento — le osservazioni ci danno due funzioni che possiamo considerare come note.

Ciò posto, il Seeliger prende come funzioni incognite la densità stellare per ogni regione dello spazio, e la legge di distribuzione delle grandezze o intensità luminose assolute; e, con elegantissima analisi, mostra come queste due funzioni incognite sieno legate alle funzioni note per mezzo di un sistema di due equazioni integrali. Sistema a cui lo Schwarzschild aggiungeva più tardi una terza equazione per le velocità dandone insieme un'elegantissima soluzione analitica, e che forma oggi il vero fondamento della Statistica stellare.

La mancanza di un preciso materiale di osservazione ha impedito fino ad ora di dedurre da queste equazioni tutti i risultati di cui sarebbero capaci — tanto più che si è riconosciuta la convenienza di trattare separatamente ciascun tipo spettrale di stelle, — ma la via è ormai aperta, e, per ripetere una frase ben nota del Poincarè, *noi abbiamo ormai un terreno solido su cui possiamo appoggiarci con fiducia*. Intanto si è trovato che le superfici di egual densità stellare sono presso a poco sferiche in vicinanza del Sole, mentre più in là si cangiano in ellissoidi sempre più schiacciati, per divenire infine — nei tratti raggiungibili dalle nostre osservazioni — molte prossime a piani paralleli alla Galassia, come appunto aveva supposto lo Struve.

*
* *

Tale è — riassunta per sommi capi — l'opera del Seeliger, vasta insieme e profonda; opera d'una mente acuta e d'una volontà tenace; opera che s'impone all'ammirazione dei dotti. Ed in attestato di stima la nostra Accademia lo annoverava tra i suoi soci ed uguale distinzione gli veniva conferita dalle Accademie di Vienna, di Berlino, di Budapest, di Gottinga, di Christiania, di Stoccolma, di Washington. L'Accademia di Monaco lo elesse a Presidente nel 1918, e gli mantenne tal carica fino al 1924, quando il Seeliger fu obbligato a rinunciarvi per la sua mal ferma salute.

Ma, terminando questa commemorazione, non potrei interamente tacere come nel Seeliger la figura dello scienziato grandissimo si unisce a quella del lucido, efficace ed appassionato didatta. I suoi allievi erano i suoi amici prediletti che lo accompagnavano dalla Cattedra all'Osservatorio; gli amici

con cui si fermava lungamente a discutere le nuove questioni scientifiche, e che indirizzava con la parola e con l'esempio al culto di Urania.

E già vedemmo in principio come gli allievi mantenessero viva l'ammirazione e l'affetto per il grande maestro; e come da ogni parte della Germania accorressero per festeggiarne il giubileo dottorale.

Altri festeggiamenti si prepararono per il 23 settembre del passato anno 1924, in occasione del compimento del suo settantacinquesimo anno di età. Ma la salute del maestro era ormai scossa; e due mesi dopo, il 2 dicembre 1924, colleghi, discepoli ed ammiratori ne piangevano la perdita.

Narra un biografo che una sera del 1854, a Biala, il piccolo Seeliger, allora fanciullo di cinque anni, s'indugiasse lungamente nel giardino di casa ad ammirare la Luna.

« Basta — gli diceva la mamma — la Luna l'hai vista; ora torna a casa ».

« No mamma — rispondeva il fanciulletto — ora devo guardare le stelle ».

Settanta anni dopo, sulla fine del 1924, nei momenti di relativo benessere, il Seeliger si faceva ancora portare al suo letto le note di statistica stellare, ed attendeva a completare quelle ricerche. E certamente, se i morenti, negli ultimi istanti, riassumono nel pensiero la loro vita, è da supporre che il Seeliger abbia avuto, morendo, il conforto di constatare che il grande problema dell'Universo Sidereo aveva da lui ricevuto una spinta definitiva verso la sua soluzione.

G. C.